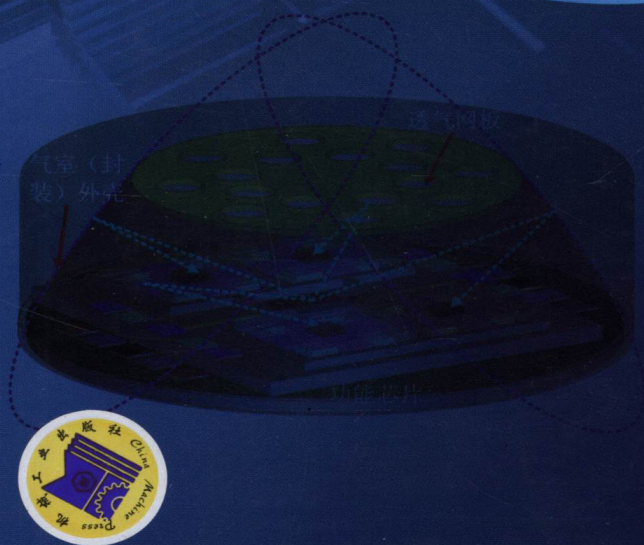


红外光学气体传感器 及检测系统

谭秋林 著



机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS





谭秋林 男，1979年生，湖南衡阳人，副教授，工学博士，硕士生导师，清华大学博士后，香港城市大学、重庆大学访问学者。主要从事微系统集成技术、新型传感器与微米纳米器件及航天测试仪器技术方面的研究工作和微电子学、电子科学与技术专业的教学工作。

主持或承担的项目有国家“973”前期、国家自然科学基金面上项目及青年基金、国家自然科学基金重点项目、中国博士后基金、“十二五”总装预研，以及山西省重大专项及山西省自然科学基金等项目二十余项。已在国内外重要学术刊物和国际会议上发表过学术论文60多篇，其中被SCI收录17篇，EI收录26篇。目前已合作申请专利21项，已获授权8项；鉴定成果3项，获得山西高校科技进步一等奖及山西省科技发明二等奖各1项。目前是国际重要学术期刊Sensors and Actuators A & B、Sensors等杂志的论文通讯审稿人，中国微米纳米技术学会高级会员，山西省优秀青年学术带头人及省高校“131”优秀中青年拔尖创新人才计划入选者。

红外光学气体传感器 及检测系统

谭秋林 著



机械工业出版社

本书是关于红外光学技术在气体检测领域中研究与应用的成果,核心内容是面向危险气体检测的红外光学传感器的关键技术及应用实践。

全书概述了气体传感器的研究现状及红外光学吸收光谱检测方法的优点,从光谱学的基本概念引入,深入分析了红外光学气体检测方法的基本理论,建立了基本检测模型,讨论了检测核心器件的红外敏感元件和探测器的制作方法,分析了微型光学气室结构的设计原则,提出了折叠多反射气室结构设计方法,论述了红外光学气体传感器的集成设计方法及微型低功耗检测系统的设计关键技术,提出了适合多种应用领域的气体浓度计算方法及补偿技术。最后根据应用过程中所设计到的几种检测系统探讨其标定与应用实践,有效地通过应用验证了设计的可行性。书中同时也简单介绍了作者最近开展的未来几年在集成纳米结构的光源与多敏感元一体化的气体传感器方面的研究工作设想。

作者多年来致力于研究红外光学技术在气体检测领域中应用。本书是作者在多个相关科研项目研究的基础上提炼撰写而成的,所提出的设计方法和思想具备完整的理论、实验依据,有很好的实用价值,可以应用于传感器实际设计与应用技术领域。

图书在版编目(CIP)数据

红外光学气体传感器及检测系统/谭秋林著. —北京:
机械工业出版社, 2013. 12
ISBN 978-7-111-44924-9

I. ①红… II. ①谭… III. ①红外线检测-传感器-
研究 IV. ①TP212

中国版本图书馆CIP数据核字(2013)第283020号

机械工业出版社(北京市百万庄大街22号 邮政编码100037)

策划编辑:徐明煜 责任编辑:徐明煜 吕 潇

版式设计:霍永明 责任校对:陈秀丽

责任印制:张 楠

北京京丰印刷厂印刷

2013年12月第1版·第1次印刷

169mm×239mm·9.75印张·186千字

0 001—2 500册

标准书号:ISBN 978-7-111-44924-9

定价:28.00元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社发行部调换

电话服务

网络服务

社服 务 中 心:(010)88361066

教 材 网:<http://www.cmpedu.com>

销 售 一 部:(010)68326294

机工官网:<http://www.cmpbook.com>

销 售 二 部:(010)88379649

机工官博:<http://weibo.com/cmp1952>

读者购书热线:(010)88379203

封面无防伪标均为盗版

前言

作者多年来潜心研究红外气体传感器及检测系统的设计和应用，在多个相关项目研制的基础上提炼、撰写了本书，书中相关内容以作者博士研究论文为基础，其核心是 MEMS（Micro-Electro-Mechanic System，微机电系统）红外气体传感器检测系统及关键组成元件的设计与集成。

本书共分 8 章，其内容安排如下：

第 1 章为绪论。完整、系统地阐述了危险气体的检测原理及方法，详细地讲述了红外检测技术和红外传感器的发展情况，分析了红外传感器应用于气体检测中所面临的问题。

第 2 章主要研究了红外光学气体传感检测理论。从光谱学的概念入手，阐述了红外光谱吸收法的基本理论，分析了分子的振动形式与红外吸收的关系，讨论了红外吸收产生的几个条件，并对这种红外吸收所遵循的吸收定律——朗伯-比尔定律，作了详细的分析与讨论，建立了红外吸收光谱法在危险气体检测中的理论模型。

第 3 章主要研究了红外敏感元件和探测器。结合第 2 章的原理，详细讲解了红外传感器敏感元件和探测器的设计与制作，分析了红外探测器的主要性能指标及具体制备工艺。

第 4 章主要研究了红外气体传感器的集成设计技术。重点讲述了传感器的光学气室及光路的设计，提出了折叠式多次光路反射的设计方法，使气室结构变得微型化；利用集成封装设计技术，实现了探测器、红外光源、信号初级放大电路以及镀金气室与外形结构为一体的微型传感器；同时由单气体传感器的设计方法引出了双气体传感器和三气体传感器的设计模型与方法。

第 5 章重点研究了红外气体传感器检测系统的设计与实现。主要探讨了利用红外传感器进行传感检测系统设计的关键技术，并以甲烷气体为例进行了检测验证；研究了数据采集方式、微弱信号检测方式、数据传输方式设计，以及防爆外壳的设计。

第 6 章主要研究了适于光谱吸收法的气体浓度的计算、校准与补偿方法。提出并分析了数据查表法与函数计算方法的基本思路及具体设计方法，阐述了两种方法的计算模型和参数修正技术，对两者的软件设计流程与思路作了详细地阐述，对各自适应的范围及测试结果进行了详细地数据分析与讨论。

第7章介绍了红外传感检测系统的标定、环境适应性考核及应用实践。主要阐述了检测系统的标定方法,探讨了传感检测系统在恶劣环境下的可靠存活能力,主要包括温湿度试验、高低温贮存试验、公路运输模拟试验、烟雾试验、冲击与振动试验、电磁兼容试验等考核试验。

第8章简单介绍了未来在集成纳米结构一体化的多气体传感器方面的研究设想。在已有研究基础上,提出了一种基于黑硅吸收层的多层纳米膜探测器和一种集红外光源、参比敏感元及三气体敏感元于一体的MEMS红外气体传感器新结构。此研究获得了国家自然科学基金重点项目的资助,拟计划在5~10年内开展集成纳米结构一体化的红外气体传感器研究工作设想。

本书的出版首先要感谢张文栋教授和刘俊教授,以及微纳中心的薛晨阳教授,三位老师在整个研究过程中给予了极大的帮助和支持;感谢熊继军教授提出的一些宝贵建议;感谢研究生梁刚、任晓力、刘岗、王楷群、夏燕、陈媛靖等曾努力参加项目的研究工作,感谢研究生杨明亮同学为本书出版所做的整理及协助工作;感谢机械工业出版社的编辑为本书付出的辛勤汗水;向所有对本书撰写和出版给予帮助的专家、朋友表示诚挚的谢意。最后感谢我的家人对我长期的支持。

由于作者水平有限,书中可能有许多错误和缺陷,恳请各位读者批评指正。

作 者

2013年11月

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 研究背景	1
1.2 气体检测传感器原理及方法概述	3
1.2.1 电化学检测原理及方法	3
1.2.2 催化燃烧式检测原理及方法	3
1.2.3 固态式检测原理及方法	4
1.2.4 光电离检测原理及方法	5
1.2.5 光声气体检测原理及方法	6
1.2.6 红外吸收光谱检测原理及方法	7
1.2.7 其他的气体检测原理及方法	8
1.2.8 自校准补偿技术及气体传感器选型依据	8
1.3 红外气体传感器的发展与应用概述	10
1.3.1 红外气体传感器检测技术	10
1.3.2 红外吸收光谱气体检测方法的优点	11
1.3.3 红外光学气体传感器的发展现状	12
1.4 本书研究内容及主要贡献	16
1.5 本章小结	18
第 2 章 红外光学气体检测理论	19
2.1 光谱学的总体概述	19
2.2 红外吸收光谱法	19
2.2.1 红外吸收光谱	20
2.2.2 红外光谱法的基本理论	21
2.2.3 分子振动方式	22
2.2.4 分子的振动与红外吸收	23
2.2.5 红外吸收峰的强度	24
2.3 红外吸收与热探测器	25
2.3.1 红外吸收强度的测量	25
2.3.2 红外吸收定律	25
2.4 红外吸收光谱法气体检测模型的建立	27
2.5 本章小结	28
第 3 章 红外敏感元件及探测器	30

3.1 热探测器的参数分析、基本原理及温度影响与补偿技术	30
3.1.1 热探测器的主要参数	30
3.1.2 热释电探测器的基本原理	33
3.1.3 温度对测量的影响	35
3.1.4 测量中的温度补偿技术	36
3.2 薄膜型热探测器	37
3.2.1 薄膜型热探测器模型的建立与热学分析	37
3.2.2 薄膜敏感结构的设计与制备	39
3.2.3 薄膜型探测器的设计与制备	41
3.3 硅基 MEMS 热电堆型探测器	43
3.3.1 热电堆红外探测器工作原理	43
3.3.2 MEMS 热电堆红外传感器	44
3.3.3 悬臂梁结构热电堆红外探测器设计	46
3.4 晶体薄片式敏感元件及探测器	48
3.4.1 红外辐射与电信号之间的转换过程	48
3.4.2 晶片式探测器的热学模型	48
3.4.3 敏感元件的温度变化及热释电流与辐射频率之间的关系	49
3.4.4 敏感元件的电压响应及响应率与频率之间的关系	50
3.4.5 敏感元件的制备	51
3.5 晶片式探测器的封装技术	52
3.5.1 滤光片的作用与选择	52
3.5.2 探测器的集成与封装技术	54
3.5.3 探测器信号的初级检测技术	56
3.5.4 探测器性能实验测试与分析	57
3.6 本章小结	57
第4章 红外光学气体传感器的设计	59
4.1 双通道检测方法	59
4.2 红外探测光源	62
4.3 集成式微型光学气室结构设计	65
4.3.1 单一气体传感器气室设计	65
4.3.2 双气体传感器气室设计	67
4.3.3 三气体传感器气室设计	68
4.3.4 光学气室尺寸确定	69
4.3.5 光学气室镀膜	70
4.4 红外光学气体传感器的集成封装设计	71
4.5 本章小结	73
第5章 红外光学气体传感检测系统的设计与实现	74
5.1 传感器检测系统设计	74

5.2 微弱信号检测方法	75
5.2.1 选频加窄带通滤波器的方法	76
5.2.2 系统的抗干扰措施	77
5.3 红外传感检测系统电路设计	78
5.3.1 电源模块电路	78
5.3.2 微处理单元电路	78
5.3.3 红外光源驱动及稳流电路	79
5.3.4 数码显示驱动电路	80
5.3.5 信号调理电路	82
5.4 数据传输方式	83
5.4.1 CAN 总线的数据传输方式	83
5.4.2 射频识别技术与无线数据传输方式	84
5.5 红外传感检测系统的防爆设计	87
5.5.1 防爆原理	87
5.5.2 防爆措施	88
5.5.3 红外光源防爆性能测试	88
5.5.4 防爆外壳的设计	89
5.6 红外检测系统防尘防水设计	92
5.7 红外检测系统的实现	92
5.7.1 工业用防爆型危化气体检测红外气体传感器	94
5.7.2 矿用便携式红外甲烷传感器	94
5.7.3 安全火灾双气体红外检测传感器	96
5.8 本章小结	97
第6章 气体浓度的计算方法及补偿技术	98
6.1 信号的数据采集方法	98
6.2 数据查表气体浓度计算方法	100
6.2.1 数据查表方法的基本理论及方法	100
6.2.2 数据查表法的线性插值求解方法	101
6.2.3 漂移量平分的两点校准法	103
6.2.4 查表计算方法中的温度补偿技术	104
6.2.5 数据查表法的软件设计流程	105
6.3 函数模型算法与参数校准算法	106
6.3.1 函数算法模型的建立	106
6.3.2 各参数的实验确定方法	109
6.3.3 函数算法中的温度补偿技术	110
6.3.4 气体传感器的计算方法与校准方法	111
6.3.5 函数算法的浓度计算软件设计	112
6.3.6 实验测试数据分析	112

6.4 本章小结	114
第7章 检测样机的标定、环境考核与应用实践	116
7.1 传感器检测系统标定测试	116
7.1.1 传感器检测系统标定测试	116
7.1.2 传感器检测系统标定实验数据分析	118
7.2 环境适应性模拟试验	119
7.3 危险气体检测中的应用实践	122
7.3.1 森林火灾及化工企业安全生产中的验证试验	122
7.3.2 危险气体安全贮运与跟踪网络化微系统中的验证试验	124
7.4 本章小结	127
第8章 多敏感元件与光源集成一体化的红外气体传感器	128
8.1 概述	128
8.2 集成纳米结构的红外光源和红外敏感元研究现状	129
8.3 基于黑硅吸收层的多层纳米膜探测器	132
8.4 共面集成纳米结构的多气体微纳传感器	134
8.5 本章小结	137
结论	138
参考文献	140

第1章 绪 论

1.1 研究背景

随着全球经济的快速发展，环境恶化尤其是各种有毒、有害和温室气体排放导致的空气污染、雾霾等问题日益突出，严重影响了人们的健康和生活质量。目前我国因工业化进程的加快，能源和化工原料的生产、运输量急剧增加，其生产和运输的安全形势非常严峻，各种恶性事故频繁发生，造成了巨大的经济损失和恶劣的社会影响。近年来，我国曾发生多起危化品重特大生产安全事故，严重危害公共安全和人民群众生命财产安全，对国家造成了巨大的损失和影响。2006年，国务院安全生产委员会发布《关于近期危化品事故情况的通报》，总结了危化品发生事故的主要原因及造成危害所存在的主要问题。其中包括：发生事故时不能及时有效地获取信息、人为延迟或因特殊情况无法及时获得事故位置信息、不能及时得到运送货物的详细情况以及救援措施不得力等。其中，如何测试得到被运送化学品物质的安全状态，也就说是否发生泄漏等情况，避免因泄漏而造成更大的经济损失和更多的人员伤害，是个关键问题。针对此情况，国家安全生产监督管理总局等提出了“科技兴安”的指导方针，希望利用先进的科技手段，减少事故的发生，在发生事故时提高救援处理的效率，因此危化气体传感器的研究工作十分重要。

在另一方面，最近这些年，瓦斯爆炸事件也有发生，造成了重大的伤亡和经济损失，教训深刻。随着国民经济的不断发展，对采矿业的需求与日俱增，但要保证采矿业顺利进行，安全是非常重要的，因此煤矿生产单位对煤矿瓦斯监测也非常重视，并成为煤矿是否可以生产的必要条件。煤矿行业是我国的重要行业，对我国的经济发展起重要作用，开发研究高效率、高准确性的瓦斯检测装置，对我国煤矿的安全发展起重要作用，开展这方面的研究也是十分必要的，以便促进煤矿行业向安全、稳定方向发展。

目前，国内大多煤矿普遍采用热催化元件以及光学干涉法进行瓦斯检测，其检测精度低，检测范围窄，对高浓度瓦斯的测量会得到错误的结果，检测中其他气体的成分也会造成干扰，造成无效判断，这也是一些瓦斯检测人员采用传统检测仪造成窒息死亡的原因，而且气敏检测传感器的一致性、互换性差，需要经常校准，使用不方便。从这一点出发，研究和开发新型的气体敏感探测器及检测系

统来克服这些问题，是当务之急。

随着我国工业的快速发展，环境污染问题，特别是有毒、有害危险气体对人类的危害也越来越引起人们的关注，其中对有害气体的检测是解决问题的根本。但是目前的检测设备由于体积大、成本高、需要经常校准，不能够满足人们在日常生活中对环境中危险气体检测的需求。所以也急需研制集成化、小型化、免维护的光学探测器及检测系统，增强人们对环境的监测能力。

在生产和生活环境中存在的各种有毒有害气体对生产和环境带来巨大的危害。这些有毒有害气体中很多是易燃易爆的气体，如工业矿井生产中产生的 CH_4 、 CO 等，它们是造成矿井瓦斯爆炸的重要组成气体；在氮肥生产和锅炉燃烧中，附加废气 CO 时常造成工人的中毒事故发生；在一些石化储运站、煤气站等场合，有毒易燃气体的泄漏需要实时检测监控；在日常生活中的煤气、汽车尾气、酒店及智能家居系统中等也需要对有害气体进行监测。危险气体检测方法有多种，目前国内外较为先进的方法是采用红外吸收原理检测气体。它克服了以往检测方法容易中毒、受环境因素影响等缺点，同时还具有灵敏度高、响应速度快、选择性好等优点。因此采用红外原理，研究开发红外探测元件及检测系统，来解决这些危险气体的检测，将对工业安全生产、日常生活安全具有重要的现实意义。

针对以上这些问题，解决危险气体泄漏与储运、矿井瓦斯、环境污染等领域中气体的过量与泄漏而造成的危害及影响的主要办法是采取准确的监测与预警，这将需要开发性能优越的红外传感器及其危险气体检测系统来实现其检测，并根据实际应用设计合理的监测网络，实行智能控制管理。这对于保证人们的生命与财产安全，填补国内在此领域中拥有自主知识产权的空白，将具有重大的研究意义。

本书是针对危险气体检测领域红外气体检测传感器的关键技术而展开研究工作的成果，重点针对以下三个方面展开具体研究工作：

- (1) 微小型红外探测器的设计与集成方法；
- (2) 长光程微体积红外气室和光路设计；
- (3) 高精度自适应气体浓度信号处理与解算技术。

第一个关键技术是研究和应用的基础。性能优良的探测器是红外气体检测传感器集成设计应用的前提，目前国内气体传感器的核心部件大部分都采用进口的探测器，制备加工自主知识产权的红外敏感元件十分必要。

第二个关键技术是红外传感器设计的重点。合理的气室结构设计决定了输出信号的优劣，以及系统功耗、体积、精度方面的性能指标。

第三个关键技术是针对红外传感器应用所必须解决的问题。红外传感器采集到信号以后，需要对其进行合适的处理，才可以得到更高精度的测试结果。

1.2 气体检测传感器原理及方法概述

目前国内外对于危险气体的检测方法有许多种,各种方法都有各自的优点和适用的范围,受各自敏感元件及测试方法的限制,各种原理的传感器的优缺点也不一样^[1-13]。以下分别简单介绍基于电化学原理、催化燃烧式原理、固态式原理、光电离原理、光声原理、红外吸收光谱原理等常用的气体传感器的理论及方法,以形成对比分析。

1.2.1 电化学检测原理及方法

电化学式气体传感器是一种化学传感器,按工作原理,可分为可控电位电解式、原电池式、电量式和离子电极式四种类型^[14]:

(1) 在保持电极和电解质溶液的界面为某恒电位时,将气体直接氧化或还原,并将流过外电路的电流作为传感器的输出;

(2) 将溶解于电解质溶液并离子化的气态物质的离子作用于离子电极,把由此产生的电动势作为传感器输出;

(3) 将气体与电解质溶液反应而产生的电解电流作为传感器输出;

(4) 不采用电解质溶液,而采用有机电解质、固体电解质等材料制作传感器。

1.2.2 催化燃烧式检测原理及方法

催化珠传感器主要用于检测可燃气体,设计简单并易于制造,其最简单的形式是采用一根铂丝。全球有大量制造商在生产该类传感器,但各制造商的传感器性能与可靠性也参差不齐。图 1-1 所示为一种催化珠传感器实物,图 1-2 所示为其原理示意图^[15]。



图 1-1 催化珠传感器实物

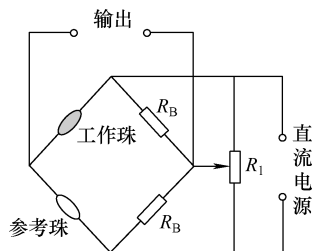


图 1-2 催化珠传感器原理示意图

如果没有达到引燃温度,可燃气体混合物不会燃烧。根据这种性质,如果出

现某种化学介质,使这些气体在较低温度下燃烧或引燃,这种现象称为催化燃烧。多数金属氧化物及其化合物均有这种催化属性。例如火山岩,它包含各种金属氧化物,它们经常置入燃气炉具中。这不仅是为了装饰,而且能够促进燃烧过程,使炉具中的燃烧更为纯净和有效。铂、钯及钽土化合物就是良好的燃烧催化剂,许多汽车排气系统都用铂化合物来处理,称为催化转换器。气体传感器根据这种催化原理制造,因此被称为催化燃烧气体传感器。图 1-3 所示为一种催化珠式气体传感器的示意图,基于这种原理的气体传感器应用比较广泛。

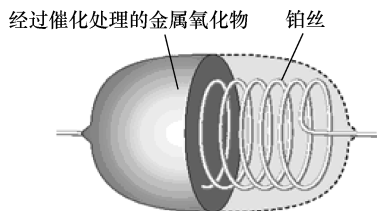


图 1-3 催化珠式气体传感器

1.2.3 固态式检测原理及方法

固态传感器包含多种过渡金属的金属氧化物,如氧化锡、氧化铝等。这些金属氧化物被制成浆状物,用于制作珠型传感器,或者把金属氧化物真空沉积到硅芯片表面上,制作成厚膜或薄芯片传感器,其方法与制作半导体相类似^[15]。

由于传感器成品在不同温度范围内显示出不同的气体反应特性,因此传感器采用加热元件来调节温度,这种加热元件常采用铂丝、铂合金丝电阻或金属氧化物等。然后在规定高温下对传感器进行处理,这种高温可以确定传感器成品的具体特性。有气体出现时,金属氧化物使气体分解为带电离子或导致电子转移的复合物^[16]。内置的加热器会将金属材料加热到最适合于待检测气体的工作温度范围内,加热器由专用电路进行调节和控制。金属氧化物中置有一对偏压电极,用于测量其传导性变化。由于与气体分子的相互反应,导致传感器传导性发生变化,其变化以信号形式进行测量。制作固态传感器的方法各种各样,每种方法产生的传感器性能特性各不相同。图 1-4 和图 1-5 所示为两种典型的传感器类型。

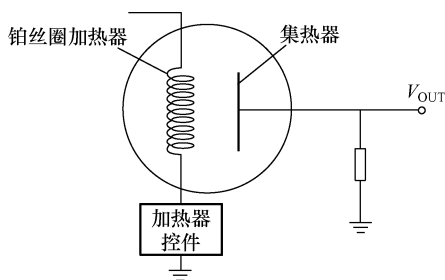


图 1-4 珠型传感器示意图

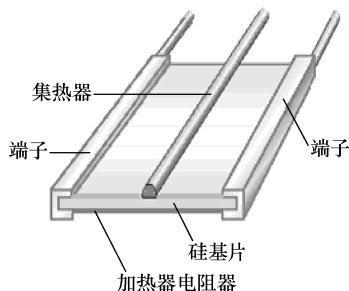


图 1-5 芯片型传感器示意图

1.2.4 光电离检测原理及方法

光电离检测方法主要用于检测有机挥发性物质，光电离检测器是通过具有特定电离能的真空紫外灯产生紫外光，当气体分子进入电离室后，有机物分子被电离成带正电的离子和带负电的电子^[17,18] [见式 (1-1)]，在极化极板的电场作用下，离子和电子向极板撞击，从而形成可被检测到的微弱的电流。具体原理描述和气室设计如图 1-6 和图 1-7 所示。

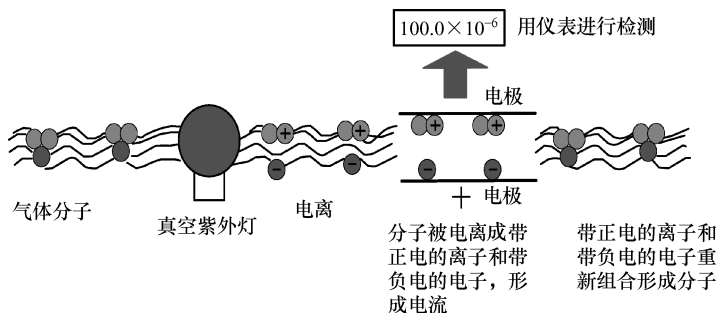


图 1-6 光离子化气体传感器检测原理

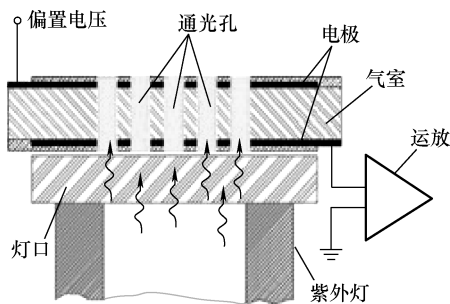
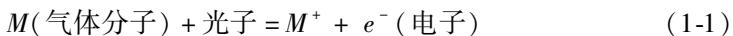


图 1-7 电离室和紫外灯剖面图



光离子化电流即单位时间内产生的离子对数目可以表示为

$$\frac{dN_i}{dt} = 2\sigma_i\varphi[1 - e^{-\sigma_i N(t)l}] \quad (1-2)$$

式中 N_i ——光离子对数；

σ_i ——光离子化吸收系数；

σ_i ——其他因素引起的吸收系数， $\sigma_i = \sigma_0 + \sigma_i$ ；

φ ——单位时间进入离子化池中的光子数目；

l ——光程长；

$N(t)$ ——单位体积内被测物质的分子数，即样品浓度。

在 $\sigma_i N(t) \ll 1$ 的情况下，式 (1-2) 可简化为

$$\frac{dN_i}{dt} = 2\sigma_i \varphi \sigma_i N(t) l \quad (1-3)$$

式 (1-3) 表明，只有在样品池光程 l 足够短，样品浓度足够低的情况下，被测物质浓度才与光离子化电流成线性关系。同时光离子化电流与真空紫外光强度，即单位时间内进入样品池中光子的数目，成线性关系。

1.2.5 光声气体检测原理及方法

当阳光照射在一个含有烟雾的密闭玻璃罐时，通过接到玻璃罐上的听筒可听到某种声音，这就是光声效应^[19]。但是直到 20 世纪 70 年代以后，随着微音检测技术和强光源（例如激光）技术的发展，光声效应才在微量分析领域逐步得到实际应用。光声效应是由于气体吸收特定波长的电磁辐射（例如红外光线）产生的。气体吸收电磁辐射后导致温度升高，此时若气体是在密封的容器中，则温度的升高将导致气体压力的增高。若照射密闭气体的是脉冲光源，则气体压力的波动和脉冲光源的频率是一致的，因此可采用高灵敏的微音传感器（Microphone）检测出该压力波。这与红外光谱吸收方法类似，找出每种气体成分的特征分子吸收光谱，对红外光源进行波长调制使其能够激发某特定的气体分子以消除不同类分子的相互干扰是解决问题的关键。目前研究表明，各种气体都有不受任何谱峰干扰的、可用于高灵敏度检测的频谱。因此，通过选取适当的波长并结合检测压力波的强度，就可以确定故障气体中各组分的存在及浓度。其检测原理图如图 1-8 所示。

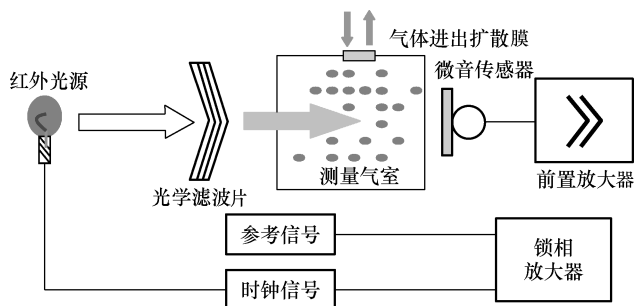


图 1-8 光声原理气体检测装置的原理图

通常被调制的人射辐射光强度被表示为

$$I(t) = I_0 [1 + m \sin(\omega t)] \quad (14)$$

式中 ω ——调制频率;
 m ——调制深度。

其辐射光强在气室中传播可以根据朗伯-比尔定律^[20,21]描述如下:

$$I(t) = I_0 \exp(-\alpha c x) \quad (1-5)$$

式中 α ——吸收系数;
 c ——被测气体的浓度。

在长度为 1 的气室中, 根据上述描述, 入射红外辐射吸收强度可以近似描述为

$$\Delta I = I_0 [1 - \exp(-\alpha c l)] \quad (1-6)$$

假设因气体浓度的改变, 引起气室内部压力变化 Δp , Δp 可以表示为

$$\Delta p = \frac{1}{V} a \frac{1}{\sqrt{\lambda^2 + \omega^2}} \Delta I \quad (1-7)$$

式中 V ——气室体积;
 a ——气体的热动态性能;
 λ ——气体热导率的常数。

因此, 在微小的气室内, 气体浓度较小, $\alpha c l \ll 1$, 就可以获得在品质因子为 Q 的输出信号 S :

$$S = Q \frac{1}{V} a \frac{I_0 \alpha c l}{\sqrt{\lambda^2 + \omega^2}} \quad (1-8)$$

1.2.6 红外吸收光谱检测原理及方法

通过物理研究, 人们发现很多物质都可能由于其分子内部的振动对红外光谱产生吸收, 而且这种吸收只对特定的红外波长有效, 也就是说特定物质会吸收特定波长的红外线。同时, 根据朗伯-比尔定律, 光谱被吸收的量同该种物质的浓度有很强的相关性, 这就是红外吸收的原理^[22-24]。

不同气体在中红外线的光谱中有很强的吸收峰, 烷烃类气体的吸收波长同一氧化碳和二氧化碳有很大的不同。要实现特定气体的红外吸收, 首先就是要得到这一特定波长的红外谱线, 这就是分光技术, 即把特定的红外波长从整个红外谱线中分离出来^[25-28]。分光的两个基本方法就是使用棱镜或者滤光片。但是, 由于棱镜分光必须采用机械转动的方法, 因此并不适合用于便携式仪器和现场类仪器。在这种情况下, 滤光片分光就成为这类红外气体监测仪器的首选。由于滤光片分光不能像棱镜分光那样仔细地将波长分成单波长, 因此又称为非色散红外光 (Non Dispersive Infrared, NDIR) 方法。

由于滤光片的技术要求很高, 包括其制作过程和质量与滤光器的基片材料,

镀膜材料,膜层厚度的控制有关,至今高级光学滤光片的制作技术仍是西方国家保护的技术。用于气体检测和监测仪器上的红外传感器,都是使用 NDIR 技术,但检测方法与技术上都有自己的特色,比如双光源、参比技术等。

1.2.7 其他的气体检测原理及方法

前述的气体检测理论及方法是区域空气质量和安全气体监测应用场合最为常见的技术。同时,气体分析还采用多种其他的分析仪器,每种仪器采用的方法均有其特殊的目的。大多数仪器在实验室或在线使用,连续分析气体流并监测其排放。

除了上述综述的检测方法外,目前还有火焰电离监测法、放射性电离检测法、顺磁性检测方法、固态氧化锆氧气检测法、热传导式检测法、气相色谱仪、傅里叶变换红外检测法、质量分光计等,各种检测方法都有其各自的专有适用范围和独特的应用领域。

1.2.8 自校准补偿技术及气体传感器选型依据

由于电化学类传感器其本身的特性,在使用中具有明显的缺点。气敏元件在工作中吸收或释放氧气而使其电阻发生变化的过程中,工作一段时间、或吸入一些杂质气体后,尤其是在被测气体浓度高的环境下工作后,传感器中的金属氧化膜就会有一部分对被测气体变得不敏感,或称为“中毒”,这样传感器就会出现很大的误差。为了尽量减少这种情况的发生,使用的金属氧化物气体传感器在使用过程中需要标准气样定期人为校准,而使用过程中进行人为的定期校准是非常不方便的。因此,根据电化学类传感器原理与测试特点,在前期的研究中提出了自校准补偿原理,这种自补偿原理主要是采用双传感器检测技术,在实际检测过程中,只有一个传感器工作,而另一个传感器则采取定期工作的方法来校准实际工作的传感器,这种补偿技术的采用,解决了这类价位较低的线性输出的传感器工作寿命短、易老化等问题,从而提高了其检测的准确度与使用寿命。用两个传感器在电路中实现自校准,提高了这类气体传感器应用的稳定性和便捷性。

具体的方法可以简单阐述如下,比如系统的测量气体是甲烷,如果假设:

- (1) 气体传感器在甲烷的浓度低的时候的输出是线性的;
- (2) 气体传感器在有一部分失去活性(形成死区)后,不影响其剩余部分的线性,只是输出特性曲线的斜率发生变化。当气敏传感器出现死区后,就需要更高浓度的被测气体来达到其正常输出时的状态,这时的输出特性斜率比正常的输出特性斜率大。

甲烷的输出特性如图 1-9 所示,其横坐标表示被测气体的浓度,纵坐标表示传感器的响应输出,1 是传感器在正常状态下甲烷的输出特性,2 是在工作后的

输出特性。

对于曲线 1 有 $y_1 = k_1x$ (1-9)

对于曲线 2 有 $y_2 = k_2x + a$ (1-10)

对于相同的 x 而言 $(y_2 - a)/k_2 = y_1/k_1 = x$ (1-11)

$y_1 = k_1(y_2 - a)/k_2$ (1-12)

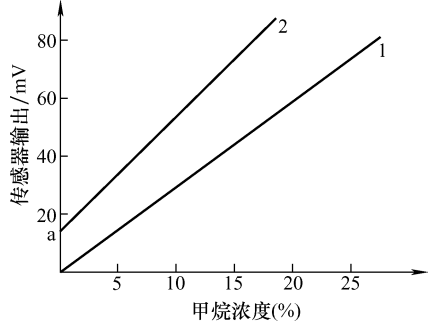


图 1-9 甲烷在低浓度下的输出特性

通过式 (1-12) 中 k_1 、 k_2 和 a 这三个参数的关系转换, 就可以将 y_2 转换成 y_1 , 这样就将式 (1-12) 中的 2 转换为了 1, 对于被测气体浓度低的 x 而言式 (1-12) 都是成立的, 这就是双路自校准法的基本原理。经过双路自校准法校准的系统稳定性可提高 20 倍以上。

双路自校准气体传感器其检测系统中有两个传感器, 一个是检测气体用, 称之为传感器 1, 传感器 1 工作一段时间后的输出会出现漂移, 是被校准的对象; 另一个传感器平时不通电, 只用作基准校准传感器 1, 称之为传感器 2。整个电路的算法是通过单片机、外围电路及一些相关的软件来实现的, 系统的工作流程如图 1-10 所示。

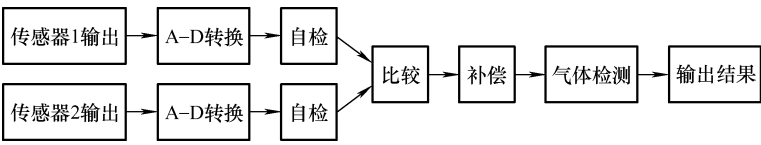


图 1-10 双路自检电路的工作流程图

根据其应用场合要求, 对于危险气体的检测, 通常可以分为安全检测 (LEL)、毒性期限检测 (PEL)、泄漏检测、人身安全检测、暴露评估 (TWA)、环境空气质量达标监测等几种。前四种主要属于有限的检测预警检测, 后两种则属于定性与定量的分析, 根据这些性质, 它们有不同的检测方法, 其选择依据如图 1-11 描述所示。

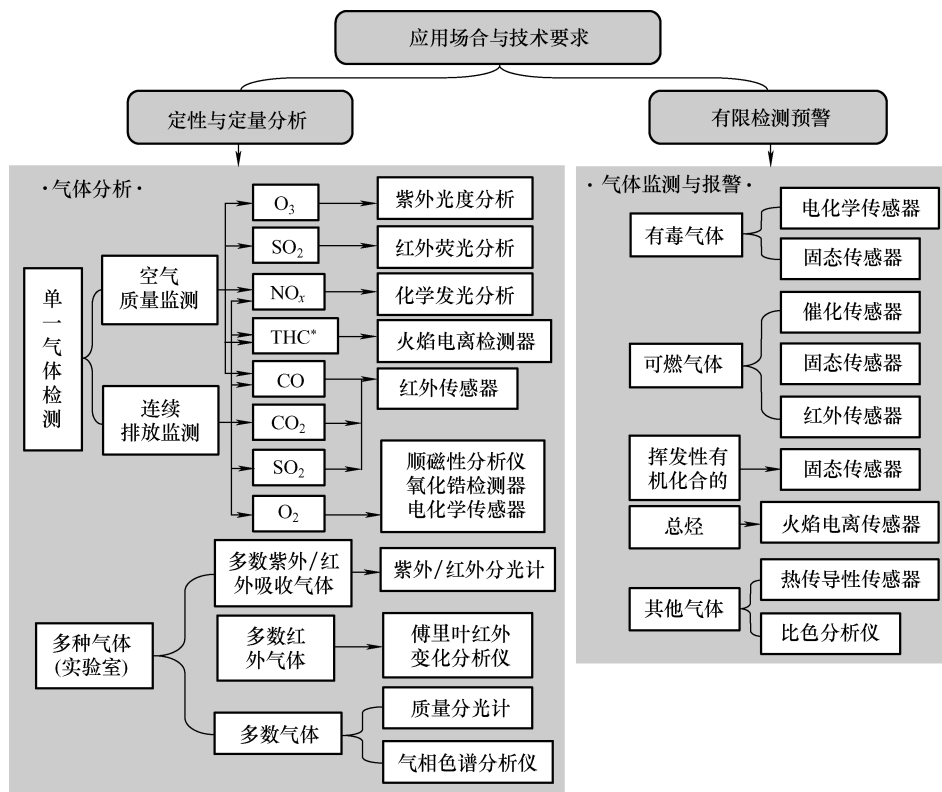


图 1-11 危险气体检测的传感器选型方法

1.3 红外气体传感器的发展与应用概述

1.3.1 红外气体传感器检测技术

红外型气体检测仪是基于光谱原理的检测仪表。光谱法通过检测气体透射光强或反射光强的变化来检测气体浓度。每种气体分子都有自己的吸收（或辐射）谱特征。光源的发射谱只有在与气体吸收谱重叠的部分才产生吸收，吸收后的光强将发生变化。红外气体分析法基于气体对特定波长的红外线有吸收，当气体吸收了特定波长的红外辐射，并由其产生特定的振动或转动运动而引起偶极矩的净变化，产生气体振动和转动能激发从基态到激发态的跃迁，使相应于这个区域的透射光度减弱。因此，特定的分子对红外光有选择性吸收。

工业用红外气体分析仪从物理上分为分光型和非分光型两种。

(1) 分光型。红外分光型气体分析仪由以下基本部分组成：红外光源、调制器、分光系统、气室、探测器和电子系统。分光型仪器的多样性在于分光系统

组成部分的变化和改进。目前分光系统主要有滤光片、光栅、干涉仪、声光调制滤光器和傅里叶变换等。

(2) 非分光型。非分光型红外气体分析仪是指光源发射出的连续光谱全部通过特定厚度的含有被测气体混合组分的气体层,由于被测气体的浓度不同,吸收固定红外线的能量就不同,因而转换成的热量就不同。探测温度变化或者使用特殊结构的红外探测器将热量转换为压力变化进而测定温度或压力参数并完成对气体定性定量分析。非分光型由以下基本部分组成:红外光源、充气滤波气室(或者光学滤波器)、测量气室和探测器。非分光型红外检测仪目前朝着简易气体检测仪的方向发展,其操作维护简单,适用范围广。

1.3.2 红外吸收光谱气体检测方法的优点

为检测区域空气质量和安全应用场合下的可燃气体,可采用红外传感器、固态传感器和催化珠传感器来实现检测,对于这三种方法对比分析如下:

(1) 中毒:这是催化珠传感器的主要问题,各种化合物(如硫化氢、氯化物等)会使传感器中的催化剂中毒,并导致传感器丧失敏感性,红外传感器则不受这个问题的影响。

(2) 烧坏:如果与高浓度气体接触,催化珠传感器会烧坏,而红外传感器则不会。

(3) 预期寿命:催化珠传感器的预期寿命约为1~2年,而固态传感器通常可持续10年以上,设计良好的红外设备预期寿命也可以达到10年以上。

(4) 校正:所有类型的传感器都需要定期校正,然而,对于红外设备,只要保持零点,就可以确保获得良好的响应和跨距精度,因此,很容易检测红外设备的异常运转。

(5) 与气体的连续接触:如果应用场合要求检测器与气体流保持连续接触以监测碳氢化合物,催化珠传感器和固态传感器的寿命可能会因此而缩短。与气体的连续接触最终会改变传感器特性并导致永久性损坏。然而,对于红外气体传感器,其功能元件采用光学部件保护,这些光学部件基本上对多数化学物质呈惰性,与气体发生相互作用的只是红外辐射。因此,只要气体样品保持干燥和无腐蚀性,红外仪器可用于长期连续监测气体流。

通过与其他技术相比,红外检测方法具有以下优点^[29-32]:

(1) 选择性好:大多危险气体都有自己的特征红外吸收频率,在对混合气体检测时,各种气体吸收各自对应的特征频率光谱,它们是互相独立、互不干扰的,这为测量混合气体中某种特定气体的浓度提供了条件。因此采用红外吸收方法检测气体具有选择性好的优点。

(2) 不易受有害气体的影响而中毒、老化:每种检测方法都有自己的测量

范围,当待测气体浓度过多地超过测量范围时,会造成载体催化类元件中毒失效,使测量结果发生偏差。甚至再回到正常浓度也不能正常工作,造成检测元件的永久中毒。采用红外原理检测,不会受有毒气体的影响而中毒、老化。

(3) 响应速度快、稳定性好:气体检测系统在开机后,都要预热一段时间才能正常工作,而采用红外吸收原理检测气体,在开机相对较短的时间内就能正常工作,并且当浓度发生变化时,也比其他检测方法能更及时做出响应。某些气体检测方法的检测元件工作时,会因其检测元件发热而温度升高等因素使得测量不准确,而红外吸收原理检测气体是采用光信号,自身不会引起检测系统发热,测量系统不会受温度的变化而受影响,从而使其系统工作稳定性好。

(4) 防爆性好:红外原理采用光信号作为检测工作的信号,与以往的电信号不同。它需要的电压低,在矿井、煤气站等混合爆炸气体的场合,不会成为爆炸的点火因素,具有较好的防爆性。

(5) 信噪比高,使用寿命长、测量精度高:采用红外吸收原理,产生的干扰信号小,有用信号明显,系统的信噪比高。同时系统具有零点自动补偿与灵敏度自动补偿功能,因而不需定时校准,具有使用寿命长的优点。

(6) 应用范围广:红外吸收原理除了可以应用于气体检测外,在石油、纺织行业中对石油成分和比例的分析,纺织产品的定性、定量分析,以及在红外热成像技术,红外机械无损探测探伤、物体的识别都得到广泛运用,在军事上的红外夜视、红外制导、导航、红外隐身、红外遥测遥感技术等方面都取得了很好的效果。

1.3.3 红外光学气体传感器的发展现状

鉴于红外气体传感器的原理及所具备的优点,世界各国的许多科技工作者都在该领域中进行了深入的研究。在国外发达国家对气体在线检测仪器研究和应用方面较早,现已研制出的基于光干涉原理、热催化原理、热导原理的传感器都在气体检测中起到了推动作用。在大多数的检测方法和仪器中,红外光谱吸收型气体传感器技术方案是最有效和广泛采用的方法。1979年H. Inaba提出利用光谱吸收法通过光纤传输光信号进行长距离的大气污染检测。1983年由A. Hordvik等人 and Kchan等人分别发布了光纤瓦斯检测的实验^[33]。澳大利亚的CO和NO₂气体传感器,其检测灵敏度优于 2×10^{-6} 。

早在20世纪70年代,德国就研制了防爆型红外一氧化碳检测仪SIGMA-CO^[34]。该仪器具有较高的灵敏度和选择性,用于输送带早期探火和矿井中CO的检测。但其体积较大,更换过滤器频繁,使用不方便。

20世纪80年代,法国研制了红外CO₂检测仪,可用于爆炸危险环境CO₂气体的检测^[35]。该检测仪运用开放式气室,直接接触所检测气体。在检测过程

中,对红外光源老化、探测器老化引起的误差自动补偿;监测仪能够适应井下的高粉尘环境,能对煤矿下大气中二氧化碳进行检测。

20 世纪 90 年代初,俄罗斯研制了 CNTMA-CO-B 型矿用一氧化碳检测装置^[36]。能自动检测和校零,不用标准气就可以检查气体灵敏度和技术状况。测量范围 0~0.01%,选择性强、灵敏度高,精度 $\pm 6\%$;另外,于 1992 年对 CNTMA-2M 型矿用红外甲烷传感器的防爆问题进行了研究^[37],提出了红外辐射器在正常和故障情况下安全温度和本安电流的计算公式及螺旋丝与反射器内表面的关系。

英国 SERVOMEX 2500-FM2 和 2500-UK2 防爆系列红外气体传感器^[38]可测量 HCl、CO 和 NO,能检测到极低的浓度,并且具有很强的选择性。仪器采用单光路(时间双光束)结构,单片机控制,采用气体滤波技术,可以 24h 连续工作,响应时间 11s,零漂小于 $\pm 1\%$ /周,误差 $\pm 1\%$,重复性 $\pm 0.5\%$ 。但仪器需要用泵抽气,气体进入气室前需要过滤、干燥,因此,整个仪器结构复杂、功耗较大。同时,仪器的体积较大。

1995 年,波兰的 Michalunio. A 等人通过分析传统红外气体传感器的辐射损失与装置几何尺寸关系,寻找本安型节能办法中建议采用抛物面和椭圆聚焦的光学装置^[39]。

目前随着 MEMS (Micro-Electro-Mechanic System, 微机电系统) 技术,特别是光学 MEMS 技术的发展,得以使红外光学气体检测系统的小型化成为可能。采用 MEMS 技术基于红外原理的微小型气体传感器,与传统器件相比,在稳定性、功耗、灵敏度、可靠性、使用寿命、极快的响应恢复时间以及价格成本等方面都有显著优势^[40-43]。

在十多年前,NDIR 气体探测系统在美国就已经有了广泛的应用。例如,Rae System 公司于 2002 年提出将分立的红外光源、探测器、气室集成在一个 T05 管壳中作为小型化的红外气体传感器,并且能够用于检测碳氢化合物、二氧化碳、一氧化碳和一氧化氮气体浓度^[44]。随着集成技术的不断发展,2012 年,英国 Cranfield 大学将红外热辐射源、窄带滤波片、热释电传感器集成在圆柱形管壳中,对管壳壁进行特殊光学设计及处理,制作了低成本且高效率的二氧化碳 NDIR 传感器,其结构如图 1-12 所示。该器件的灵敏度高达 3500V/W,量程达到 $0 \sim 10000 \times 10^{-6}$ ^[45]。

德国、日本、美国等多家公司已经生产出相关的红外气体探测仪及地下救护设备,图 1-13 所示为国外气体检测设备,图 1-14~图 1-16 分别所示为德国、日本、美国研制的红外传感器。虽然国外有一些基于红外技术的气体传感器,但价格昂贵,应用受到了限制。

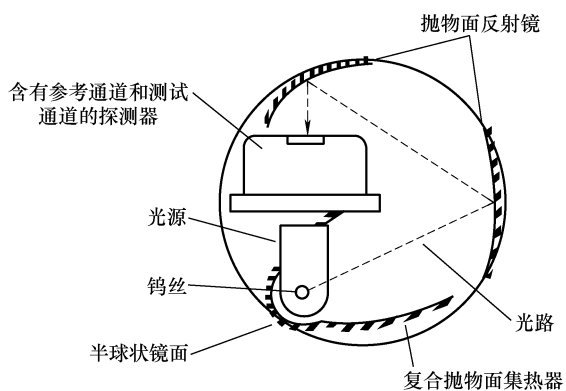
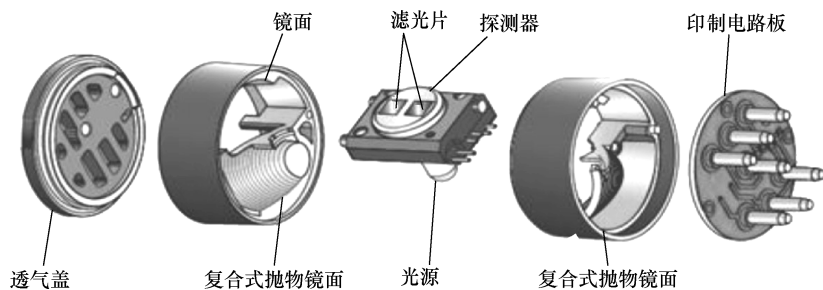


图 1-12 Cranfield 大学研制的 NDIR 二氧化碳传感器



图 1-13 国外气体检测设备



图 1-14 德国研制的红外传感器



图 1-15 日本研制的瓦斯传感器

在国外,对气体检测的研究已有一定的历史,也取得了较大的进展,但是对于研制新型的检测系统,用新的检测方法去研究新的探测器以更适应应用场所的需要,是目前研究领域所重点关注的^[46]。

在我国,近几年才在矿用红外气体检测方法的研究方面有所开展。1996年,山西矿院对现有红外传感器光路结构的探讨,设计了适用于井下的光学系统,并改进了斩波技术,信号处理采用以单片机为核心的软件处理技术。同年,合肥煤炭科学研究院对法国 LEL-5610 防爆型红外二氧化碳检测仪进行了分析,并提出了几种国产化方案。



图 1-16 美国研制的传感器

2004年由武汉四方光电科技有限公司所承担的研究项目——非分光红外 (NDIR) 气体传感器技术研究方面,取得了新进展,这一研究结果使我国非分光红外气体传感器关键技术研制达到了国际同类产品的先进水平。

中北大学于 2008 年制作了集成于 T0 管壳中的 CH_4 、 CO_2 双气体红外传感器^[47],如图 1-17 所示。

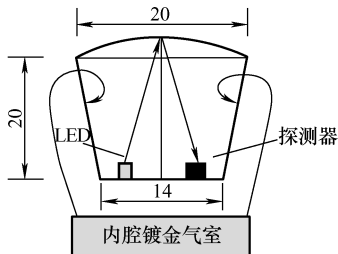
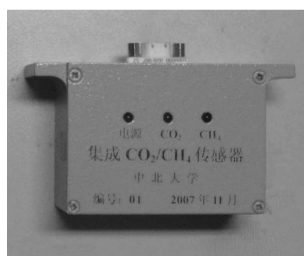


图 1-17 中北大学研制的 CH_4 、 CO_2 双气体红外传感器

复旦大学于 2010 年使用 MEMS 结构的红外辐射源与红外探测器,在一个中空光纤中集成制造了新型 CO_2 红外传感器^[48],该器件使用了中空光纤气室进而实现了小于 10s 的响应速度。另外,中科院微电子所于 2010 年提出了基于光子晶体阵列滤波器结构的红外 MEMS 气体传感器^[49],能够实现针对多种气体探测的高灵敏度探测。

我国每年需要的近 10000 套尾气分析仪核心传感器都需要从国外进口,用于连续污染物监测系统的关键分析部件国产化率也很低,用于麻醉无创监护的呼气 CO_2 传感器,以及用于安全监测领域的红外瓦斯传感器和红外可燃气体变送器在国内还是一片空白。红外气体检测技术在我国无论是在用新技术改造传统产业,

还是在替代进口各方面都有明显的优势,应用范围广泛,具有明显的社会效益和经济效益^[50-53]。

由于红外气体检测技术在各个经济领域日益显示出了重要作用,各工业发达国家都在积极研究中。随着通信技术的发展,使得以往研制红外气体传感器需要的器件成本大大下降,新技术、新材料、新元件、新工艺的发展^[54],使得新型红外气体检测仪的研制得到了技术上的有力保障,如自动校零、线性输出、干扰误差的消除等都已成为现实。

近 20 年来,在光学结构上,也在进行不断的改进和革新。如采用性能稳定的黄金作灯丝来加热高效陶瓷光源,其加热功率为 2W,该光源由于结构密封,所以安全,寿命也长,因为化学稳定性能极好,不存在镍铬丝释放微量气体的问题。在材料方面,随着新型纳米技术的发展,纳米材料或结构也逐步在红外传感器中获得了应用^[55,56]。1998 年哈佛大学 Mazur 实验室通过飞秒激光束照射硅片而获得一种表面形成准有序晶微结构硅材料——黑硅,发现这种微结构对太阳光具有极低的反射率以及广谱吸收,其光敏性是传统硅材料的百余倍^[57-59]。黑硅在近红外波长范围内的吸收率都高于 85%,这对红外探测器来说是很高的,黑硅作为红外探测器的吸收层材料得到了广泛的研究^[60-64]。

目前,我国大部分煤矿(包括许多大中型煤矿)使用的都是基于电子式的瓦斯报警传感器。这种报警器虽然价格便宜,但其存在许多不容忽视的弊端。电子传感器具有稳定性差,精度不高,易与矿井下的其他气体(如 CO)发生反应,产生误报警,而且由于环境的影响,必须对其进行定期校准,使用寿命也很短,既浪费人力又耗费财力,安全性也不高。从长远发展来看,现有的气体传感器系统有待改进。

随着红外传感器及相关技术的不断发展创新,红外检测技术的应用越来越广。在我国许多领域都引入了红外技术,例如红外防盗探测器/报警器、头盔式红外热成像仪等。但用于气体检测技术中,还是一个较新的研究方向。

综上所述,目前缺少一种微型化的、低功耗的气体传感检测设备来满足目前国内的需要,国内大多数气体传感检测系统都不能满足需要,综合来说,每种系统都可能存在量程小、体积大、功耗大、需短期内校准、使用寿命短、无数据传输方式等其中某种或某几种缺点,所以对微红外传感检测系统的研究具有深刻的意义和广阔的应用前景。

1.4 本书研究内容及主要贡献

本书的研究主题是,红外光学气体传感器及检测系统的关键技术,针对目前的气体检测系统都存在量程小、体积大、功耗大、需短期内校准、使用寿命短、

无数据传输方式等其中某种或某几种缺点,讲解一种微型化的、低功耗的气体传感检测系统的设计方法及思想。

本书从红外传感器的发展情况入手,先介绍了红外气体检测理论,对相关理论知识进行了深入的讲解;然后引入了红外敏感元件及探测器的原理、设计方法和制作工艺,对红外敏感元件和探测器的关键工艺技术及加工制造方法进行了重点讲解;讨论了红外气体传感器及检测系统的设计方法,重点讲解了红外光学气体传感器的气室和光路的设计原理与方法;提出了气体浓度的计算方法及补偿技术,该方法针对外界温度对红外气体浓度传感器检测结果的影响,实施了温度补偿,修正了红外气体浓度传感器的检测结果。最后讲解了红外光学气体传感器的标定和实践验证,对红外传感器的最新研究进展作了简单的分析阐述。

概括起来本书的主要贡献在于以下4个方面:

(1) 红外敏感元件及探测器的设计及制作工艺研究。解决了晶体薄片减薄成为晶片式敏感元件加工技术的瓶颈问题,通过合适的工艺制作热红外敏感元件、设计热红外探测器,分析讨论了一些关键工艺方法。

(2) 提出高灵敏度、小体积、快速响应的椭球状镀金反射式光学气室。针对目前大型的机械调制方式的红外分析仪,由于大的功耗和体积,不太适合于便携式使用的问题,提出了一种内壁由相交的双椭圆球面旋转构成且具有折叠反射光路的 $\phi 20\text{mm} \times 25\text{mm}$ 的圆筒式气室结构,解决了微气室结构实现高聚光度与集成度的关键技术问题,探讨气室的设计原则。新型反射聚光式气室,在保证气体作用长度的同时,大大减小了体积,解决了早期研制的气体传感器所采用直线式气室体积大的缺点。

(3) 采用线性插值与两点校准及温度补偿算法处理气体浓度的方法。针对目前红外气体浓度传感器所用气体浓度确定方法检测精度不高的问题,提出了一种高精度的红外气体浓度传感器信号处理方法。红外气体浓度传感器信号处理方法针对外界温度对红外气体浓度传感器检测结果的影响,实施了两次温度补偿,修正了红外气体浓度传感器的检测结果,使得红外气体浓度传感器能在不同温度条件下使用,克服了因地区与天气条件的改变对红外气体浓度传感器使用性的影响。

(4) 气体传感器的集成设计方法。通过对微气室结构的合理布局,实现了探测器、温度传感器、光源与前置电路于微小气室内为一体的微型防爆气体传感器的集成设计;设计了检测系统的防爆、防雨雾的外形壳体,解决了传感器系统抗恶劣环境下使用的技术问题,通过各类验证试验考核了设计传感器性能指标。

1.5 本章小结

本章主要介绍了微型低功耗红外光学气体传感器的研究背景，系统地总结了危险气体的检测方法，并对常用的几种检测方法及原理作了详细分析与对比。分析对比目前国内外对危险气体的检测方法，阐述红外光谱吸收检测方法的优点和研究意义，重点对红外气体传感器的国内外的相关研究和技术现状进行了讨论与分析，总结了国内外基于红外吸收原理的气体检测方法及系统的发展趋势，最后阐述了本书的主要研究内容和具体贡献。

本书的研究成果主要得到了国家 863 重点项目“面向安全监测与跟踪的网络化微系统”的子课题“乙烯、二甲醚、肼类气体传感器的研究（项目编号：2006AA040101）”以及“气体传感器可靠性性能测试”（项目编号：2006AA040106）等子课题的支助，以及国家自然科学基金青年项目“基于黑硅吸收层的多层组合纳米膜红外探测器及其气体检测技术”（NO. 51205373）、国家自然科学基金重点项目“集成纳米结构的光源与多敏感元一体化的红外气体传感器”（NO. 61335008）、山西省青年基金（2012021013-4）、山西省太原市明星专项“基于 MEMS 的红外传感分布式瓦斯监测系统”（项目编号：070204010）、太原市科技局项目“基于 MEMS 的微型红外气体传感器”、山西省优秀研究生创新基金“基于热释效应的双波长纳米膜的红外探测器的研究”、山西省高等学校优秀青年学术带头人支持计划等项目的资助。特此感谢！

第2章 红外光学气体检测理论

本章从光谱学的概念入手，阐述红外光谱的基本理论，分析分子的振动形式与红外吸收的关系。对红外吸收所遵循的吸收定律——朗伯-比尔定律，作了详细的分析与讨论。根据分子对红外吸收这一性质以及红外吸收定律关于红外吸收与气体浓度的关系，建立了设计气体检测方法的实验测试模型，并建立了解决这个模型几个关系的方程式。

2.1 光谱学的总体概述

光谱分析法是基于检测能量（电磁辐射）作用于待测物质后产生的辐射信号或所引起的变化的分析方法。这些电磁辐射包括从 γ 射线到无线电波的所有电磁波谱范围，电磁辐射与物质相互作用的方式有发射、吸收、反射、折射、散射、衍射、偏振等^[65,66]。

光谱分析法可分为光谱法和非光谱法两大类。光谱法是基于物质与辐射能作用时，测量由物质内部发生量子化的能级之间的跃迁而产生的发射、吸收或散射辐射的波长和强度进行分析的方法。

光谱法可分为原子光谱法和分子光谱法。

原子光谱法是由原子外层或内层电子能级的变化产生的，它的表现形式为线光谱。属于这类分析方法的有原子发射光谱法、原子吸收光谱法，原子荧光光谱法以及X射线荧光光谱法等。

分子光谱法是由分子中电子能级的振动和转动能级的变化产生的，表现形式为带光谱。属于这类分析方法的有紫外-可见分光光度法、红外光谱法、分子荧光光谱法和分子磷光光谱法等。

2.2 红外吸收光谱法

红外光谱是一种电磁波。在电磁波谱中，红外光是比微波波长短，比可见光波长长的电磁波。红外光与其他波长的电磁波具有共同的特征：都以横波形式在空间传播。

当一定频率（能量）的红外光照射分子时，如果分子中某个基团的振动频率和外界红外辐射频率一致时，光的能量通过分子偶极矩的变化而传递给分子，

这个基团就吸收一定频率的红外光，产生振动跃迁。将分子吸收红外光的情况用仪器记录就得到该试样的红外光吸收光谱图，利用光谱图中吸收峰的波长、强度和形状来判断分子中的基团，对分子进行结构分析^[65-68]。

上述性质通常被用于对一些物质的定量检测或者定性分析。定性分析主要是通过物质的红外光谱的特性，包括波长、强度与形状来分析；定量检测主要是针对已知被测物质，选取物质红外光谱的特有的谱带区域（通常是独一无二的），分析物质对谱带区域内光谱强度的吸收程度来确定物质的量。这些可以实现检测应用的主要包括化学物质、中药成分检测与分析、气体物质等，只要具有相关的红外光谱性质，满足一定的条件，设计合适的方法，都可以实现相应的物质的定量与定性分析的。在本书的后续章节中所提到的是对于气体的定量检测。

2.2.1 红外吸收光谱

红外辐射是波长、能量比可见光低的电磁辐射，红外辐射的名称就是因为其能量低于可见光区的红光而取的。红外光的波长范围大约为 $0.7 \sim 500\mu\text{m}$ 。红外光的能量通常用波数代表，而不用波长或频率。

当用 cm 作为波长的单位时，波数定义为波长的倒数： $\nu(\text{cm}^{-1}) = 1/\lambda(\text{cm})$

例如 $\gamma = 2.8\mu\text{m}$ 的红外线，它的波数为 $\nu(\text{cm}^{-1}) = 1/\lambda(\text{cm}) = 10^4/2.8 = 3600(\text{cm}^{-1})$

根据红外线波长，红外光谱通常被分成三个区域：近红外（泛频区）、中红外（基本振动区）、远红外（转动区），各个光谱区域内的具有不同的跃迁性质^[66]，具体描述及各区域内能级跃迁关系如图 2-1 所示。测定这三个区域的光谱所用仪器不同，得到的信息也不同，其中中红外区是研究、应用得最多的区域。

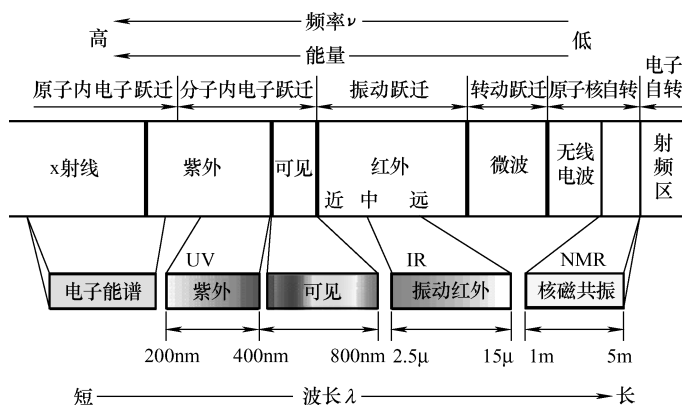


图 2-1 光波谱区及能级跃迁相关图

红外吸收光谱简称红外光谱,已在气体检测领域中得到广泛的应用。由于吸附分子的红外光谱可以给出表面吸附物种的结构信息,并可以得到在反应条件下吸附物种结构的信息^[65,67],因此许多年以前人们就对红外光谱用于催化研究十分感兴趣。

目前红外光谱技术已经发展成为催化研究中十分普遍和行之有效的方法。同时,基于物质对红外光吸收这一性质,入射到被测物质的介质中,由于被测物质对红外光的吸收,使得其某一光谱带内的光强减弱,基于这一性质,通常用来检测被测物质的量的信息,这一性质被发展广泛应用于气体检测领域中,成为人们研究的热点,其应用将解决各类重大实际检测难题。

2.2.2 红外光谱法的基本理论

任何分子就其整个分子而言,是电中性的,但由于构成分子各原子因价电子得失的难易而表现出不同的电负性,分子也因此显示不同的极性。通常用分子的偶极矩 μ 来描述分子的极性大小,设正负电中心的电荷分别为 $+q$ 和 $-q$,正负电荷中心距离为 d ,如图2-2所示,则 $\mu=qd$ 。由于分子内原子处于在其平衡位置不断振动的状态,在振动过程中 d 的瞬时值亦不断地发生变化,因此分子的偶极矩 μ 也发生相应的改变,即分子具有确定的偶极矩变化频率。显然,单原子或同核双原子分子其 $d=0$,因此,这类对称分子中原子的振动并不引起偶极矩的变化。

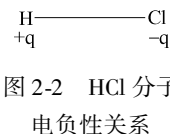


图2-2 HCl分子电负性关系

分子的内部运动包括转动、振动和电子运动,双原子分子的三种能级跃迁示意图如图2-3所示,红外光谱的产生是由于分子振动能级之间的跃迁(同时伴随转动能级的跃迁)而产生的^[65-67]。分子振动能级之间的跃迁只有在吸收外界红外光的能量之后才能实现,即只有将外界红外光的能量转移到分子中才能实现振动能级的跃迁,而这种能量的转移是通过偶极矩的变化来实现的。将有偶极矩变化的基团视为一个偶极子,由于偶极子具有一定的原有振动频率,因此,只有当辐射频率与偶极子频率相匹配时,分子才与辐射能发生相互作用(振动偶合)而增加它的振动能,使振动加激(振幅加大),即分子由原来的基态振动跃迁到较高的振动能级。光谱区域划分及能级跃迁相关图参见图2-1。

可见,并非所有的振动都会产生红外吸收,只有发生偶极矩变化的振动才能引起可观测的红外吸收谱带,称这种振动为红外活性,反之则称为非红外活性。这样若用连续改变频率的红外光照射某试样,由于该试样对不同频率的红外光的吸收不同,使通过试样后的红外光在一些波长范围内变弱(被吸收),另一些范围内则较强(不吸收)。将分子吸收红外光的情况用仪器记录,就得到该试样的红外吸收光谱图。

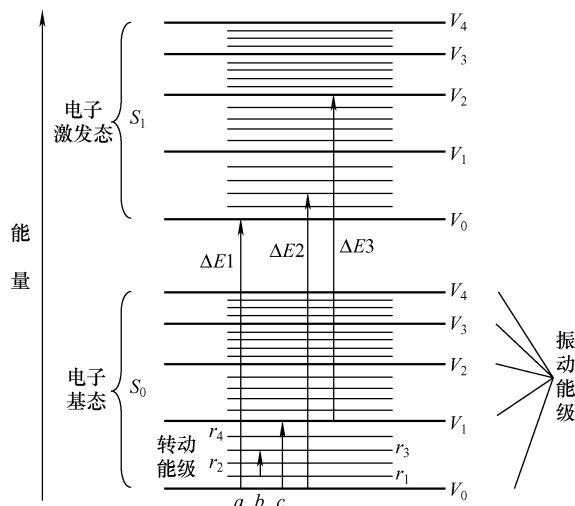


图 2-3 双原子分子的三种能级跃迁示意图

2.2.3 分子振动方式

最简单的例子是双原子分子，可用一个弹簧两端连着两个小球来模拟，如图 2-4 所示。 m_1 、 m_2 分别代表两个小球的质量（原子质量），弹簧的长度 r 相当于分子化学键的长度。运用胡克定律，该体系的振动频率（以波数表示）可表示如下：

$$v = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2-1)$$

式中 c ——光速， $2.998 \times 10^8 \text{ m/s}$ ；

k ——弹簧的力常数，即连接原子的化学键的力常数；

μ ——两原子的折合质量， $\mu = (m_1 + m_2) / m_1 m_2$ 。

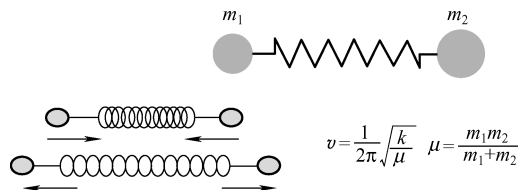


图 2-4 分子振动模拟分析

由此可见，影响 v 的有两原子的质量和力常数。由于物质结构不同，它们原子的质量和力常数就不同，所以不同的官能团，就有不同的 v 。

分子振动的形式：双原子只有伸缩振动，而多原子有多种振动形式，但可以

把它的振动分解为许多简单的基本振动^[66,67]。大体上可归纳为伸缩振动和弯曲振动两大类，两种运动形式的描述如图 2-5 和图 2-6 所示，具体阐述如下：

(1) 伸缩振动：原子沿着键轴方向作使键长发生变化的往返运动。

(2) 弯曲振动：也称为变形振动，是指原子沿垂直于它的键轴方向的运动，它可能有键角的变化。弯曲振动又分为面内弯曲振动及面外弯曲振动两种：面内弯曲振动是指弯曲振动在几个原子所构成的平面内进行，面外弯曲振动是指弯曲振动在几个原子所构成的平面上下进行。

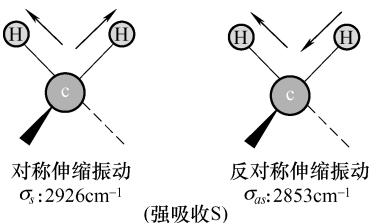


图 2-5 伸缩振动形式

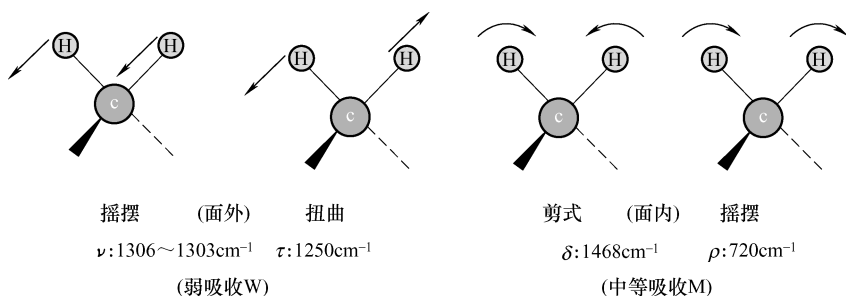


图 2-6 变形振动形式

2.2.4 分子的振动与红外吸收

分子在发生振动能级跃迁时，需要一定的能量，这个能量通常由辐射体系的红外光来供给。由于振动能级是量子化的，因此分子振动将只能吸收一定的能量，即吸收与分子振动能级间隔 $\Delta E_{\text{振}}$ 的能量相应波长的光线。如果光量子的能量为 $E_L = h\gamma_L$ (γ_L 是红外辐射频率)，当发生振动能级跃迁时，必须满足 $\Delta E_{\text{振}} = E_L$ 。

分子在振动过程中必须有瞬间偶极矩的改变，才能在红外光谱中出现相对应的吸收峰，这种振动称为具有红外活性的振动。

因此，可分析得出红外吸收光谱产生必须满足以下两个条件：

- (1) 辐射应具有能满足物质产生振动跃迁所需的能量；
- (2) 辐射与物质间有相互偶合作用。

对于具有对称结构的分子，没有偶极矩，辐射不能引起共振，无红外活性，如 N_2 、 O_2 、 Cl_2 等。

对于具有非对称结构的分子，具有偶极矩，因此具有红外活性，例如 CH_4 、

C_2H_2 、 CO_2 、 CO 、二甲醚、乙烯等大多烃类气体都具有红外活性。

偶极矩变化的基团（偶极子）在交变电场中的作用示意图如图 2-7 所示。

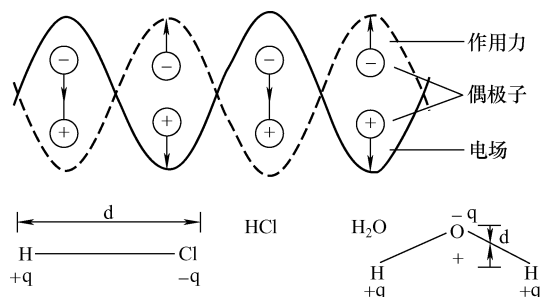


图 2-7 偶极子在交变电场中的作用示意图

2.2.5 红外吸收峰的强度

分子振动时偶极矩的变化不仅决定了该分子能否吸收红外光产生红外光谱，而且还关系到吸收峰的强度。根据量子理论，红外吸收峰的强度与分子振动时偶极矩变化的二次方成正比^[65]。因此，振动时偶极矩变化越大，吸收强度越强。而偶极矩变化大小主要取决于下面四种因素：

(1) 化学键两端连接的原子，若它们的电负性相差越大（极性越大），瞬间偶极矩的变化也越大，在伸缩振动时，引起的红外吸收峰也越强（有费米共振等因素时除外）；

(2) 振动形式不同对分子的电荷分布影响不同，故吸收峰强度也不同。通常不对称伸缩振动比对称伸缩振动的影响大，而伸缩振动又比弯曲振动影响大；

(3) 结构对称的分子在振动过程中，如果整个分子的偶极矩始终为零，没有吸收峰出现；

(4) 其他诸如费米共振、形成氢键及与偶极矩大的基团共轭等因素，也会使吸收峰强度改变。

红外光谱中吸收峰的强度可以用吸光度 (A) 或透过率 T 表示。峰的强度遵循朗伯-比尔定律。吸光度与透过率关系为

$$A = \lg\left(\frac{1}{T}\right)$$

所以在红外光谱中“谷”越深 (T 小)，吸光度越大，吸收强度越强，那么对于被测物质，检测的效果越好，越容易被气体物质吸收，在检测过程中输出信号越大。

2.3 红外吸收与热探测器

2.3.1 红外吸收强度的测量

用来研究吸收、发射或荧光的电磁辐射的强度和波长的关系的仪器叫做光谱仪或分光光度计。这一类仪器一般包括五个基本单元,即光源、单色器、样品容器、检测器和读出器件。根据不同的应用情况,适当改变一些部件或结构,但都基本围绕这些进行设计开发应用在各个领域中。利用红外光谱法,对红外光谱谱线分析的,这种设计较复杂些,成本会相当高,然而通过光谱特定区域内光强度的测定分析,这种方法设计相对简单,应用领域也相当广泛。两种方法的原理基本相似,只是选取分析的对象不一样,选取光强度的测定分析,基本采用热或光子探测器来实现^[69-71]。

通常用于光强度探测的检测器可分为两类:对光子有响应的光检测器,对热产生响应的热检测器。光检测器有光电管、光电倍增管、半导体等。热检测器是吸收辐射并根据吸收引起的热效应来测量入射辐射的强度,包括热电检测器、热电偶等。

2.3.2 红外吸收定律

每种气体都有自己的特征红外吸收频率,例如,在 $2 \sim 14\mu\text{m}$ 范围内, CO_2 有 $2.78\mu\text{m}$ 、 $4.28\mu\text{m}$ 、 $14.3\mu\text{m}$ 三个吸收峰; CO 的吸收峰在 $4.65\mu\text{m}$ 处; SO_2 有 $4.0\mu\text{m}$ 和 $7.35\mu\text{m}$ 两个吸收峰;甲烷吸收峰在 $3.31\mu\text{m}$ 处。物质对红外光能量的吸收程度除了与光在物质中经过的路程有关外,还和物质的浓度有关,它们之间的关系符合朗伯-比尔定律。

特征频率并非一个单一频率的光线,它是由一定频率范围内的光组成的。也就是说,特征吸收频率是有带宽的。带宽范围内的各个频率被吸收的程度也是不一样的,计算红外光穿过气体被吸收的能量,需要计算带内各个频率光线被吸收能量的总和^[66,72-74]。为了方便计算吸收能量的总和,因而建立了各种吸收模型。

红外光谱定量分析是通过特征吸收谱带光强被吸收程度来测量组分含量的。由于红外光谱的谱带很多,选择余地大,所以能方便地对某一组分进行定量分析。红外光谱法不受样品状态的限制,能对气体、液体和固体实现定量检测。因此,红外光谱定量分析应用广泛。研究红外光谱能量的吸收采用朗伯-比尔定律,它是由朗伯定律和比尔定律合并而成的,它们在不同方面对吸收定律进行了概括。

朗伯于1760年阐明了光的吸收程度和吸收层厚度的关系,比尔于1852年又提出了光的吸收程度和吸收物质浓度之间也具有类似的关系,两者的结合称为朗

伯-比尔定律^[65-67,73]。

朗伯定律为
$$A = \ln \left(\frac{I_0}{I_t} \right) = K_1 b \quad (2-2)$$

式中 A ——溶液的吸光度；

I_0 ——入射光强；

I_t ——出射光强；

K_1 ——被测气体的吸收截面系数 (cm^2/g)，是波长 λ 的函数；

b ——液层厚度，即光程。

当波长为的 λ 入射光，吸光物质浓度 C 一定时，溶液的吸光度 A 与液层厚度 b 成正比。它描述了吸收度与红外光在吸光物质中穿过的路程之间的关系。

比尔定律为
$$A = \ln \left(\frac{I_0}{I_t} \right) = K_2 C \quad (2-3)$$

式中 K_2 ——被测气体的吸收截面系数 (cm^2/g)，是波长 λ 的函数；

C ——物质浓度。

当波长为的 λ 入射光，液层厚度 b 一定时，溶液的吸光度 A 与吸光物质浓度 C 成正比。它描述了红外光吸收度与吸收物质浓度 C 之间的关系，吸光物质浓度越大，红外光被吸收能量也越大。

由以上两定律合并称为朗伯-比尔定律，它表示了红外吸光度与吸收物质浓度、红外在吸收物质中传输的路程之间呈正比关系。

朗伯-比尔定律为
$$A = \ln \left(\frac{I_0}{I_t} \right) = K_2 b C \quad (2-4)$$

朗伯-比尔定律是吸光光度法的理论基础和定量测定的依据。此定律广泛应用于紫外光、可见光、红外光区的吸收测量，不仅适用于气体，也适用于其他均匀的、非色散的吸光物质，包括溶液和固体。但应用该定律也有一定的局限性，事实上，该定律只对单一频率的红外光才适用。因此，在实际应用需加上滤光片，使红外光线的频率尽量限制在一个窄的范围内。但是落于探测器上的辐射也不完全是单色的，这就引起了一定的偏差。另一方面，除了待测物质要吸收红外能量外，组成红外传感器的光学元件也要吸收或者反射能量，引起测量的误差。因此，在实际计算过程中，需要对该定律进行修正。

当一束平行单色光通过均匀、透明的吸光介质时，其吸光度与吸光质点的浓度和吸收层厚度的乘积成正比。透光率（透射比） T 之间的关系如下：

$$T = \frac{I_t}{I_0} \quad (2-5)$$

吸光度 A 与入射光、透过光、物质浓度和光程之间的关系如下，见式 (2-6) 和式 (2-7) 及图 2-8。

$$A = \lg\left(\frac{I_0}{I_t}\right) = \lg\left(\frac{1}{T}\right) = -\lg T = KbC \quad (2-6)$$

$$T = 10^{-KbC} = 10^{-A} \quad (2-7)$$

上面描述了红外吸收的基本定律，阐述了介质浓度（包括溶液、气体等物质）与透射比、吸光度之间的相互关系。这些关系对于基于这一性质的应用开发提供了重大的基础理论依据，大多应用都是基于这一性质来开发实现的。下面阐述这些性质及理论在气体检测领域中的应用方法。事实上对于气体、溶液等基本都是一样的，只是介质的本身不一样而已，在设计原理及方法等都是相似的。

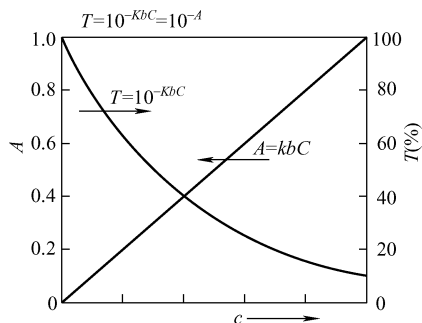


图 2-8 吸光度 A 、透射比 T 与浓度 C 的关系

2.4 红外吸收光谱法气体检测模型的建立

根据上述分析，从分子光谱、分子振动形式、能级跃迁等一系列分析得出某些双原子分子或多原子分子的气体（像甲烷、乙烯、二甲醚等）都具有红外吸收，且在红外光谱内具有独特的吸收区，满足上述分析的吸收定律，因此，这一方法在实际生活中被用来检测气体的泄漏浓度，结合上一节分析，根据气体浓度与光强关系，建立如图 2-9 所示的模型，通过运用所建立的模型来检测一些气体的浓度，在建立的这个模型中，首先根据气体分子对红外吸收在某一个很窄的谱带区域内（这是根据气体对红外吸收的性质而定），假设探测器只探测到这个区域内的红外辐射，而对其他波长范围内的光是不敏感的，因此其他波长范围内的光需要采用过滤方式，在到达探测器表面时被过滤处理掉。

在这个模型中的变量为 I_0 、 I_t 、 C 三个，然而具备的关系方程式只有两个，其一是：结合上述分析，被气体分子减弱的光强信号可以设计相关的探测器来检测红外吸收的强度；其二是：被测气体浓度 C 与红外光源发出的光强度 I_0 和被气体吸收减弱后的光强度 I_t （探测器检测的光信号）之间的关系在上述原理分析中已推导得出。

因此，为解决上述模型，还需要一个关系方程式，需进一步结合红外吸收理论以及分析几个参量之间的关系，寻找一个更合适的解决方案。

在前述分析中，气体分子对红外的吸收发生在某一极窄的波谱范围内，而对其他范围内的光不吸收，而在上述的模型中，对于探测器所探测的红外光正是这一被吸收而减弱的极窄带范围内红外光的强度，因此，可以增添另一红外探测器

来探测这一窄带区域内红外光在未被气体吸收之前的光强，也即 I_0 。假设红外光源发出的光是连续光谱，也就是说在每个波长处的光强度是一样的，那么所选的另一探测器探测的光强度，被设为另一极窄的波长处的红外光强度，而这一窄带波谱内的光强度在气室内部是不被改变的，因此，另一探测器所探测的光强度即为入射气室中的 I_0 。

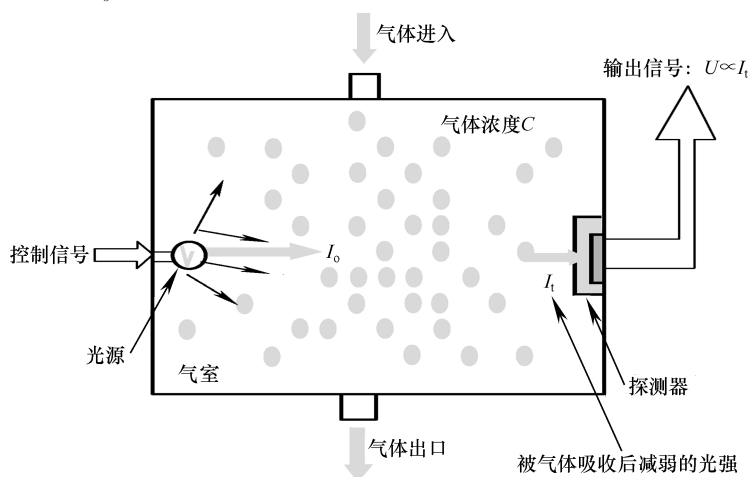


图 2-9 基于红外吸收方法的气体检测模型

通过该模型与假设，这个问题可以被解决，上述的模型被定义为双波长红外吸收检测方法。对所建立的模型的各参量更进一步描述：入射气室之间的光强 I_0 ，其相应的探测器输出信号设为 U_0 ，该路信号定义为参考信号（参考通道用 Ref. 表示）；被气体吸收之后的光强 I_1 ，其相应的探测器输出信号设为 U_1 ，该路信号定义为响应信号（响应通道用 Act. 表示）。因此上述模型可以得出如下关系式：

$$\begin{cases} \text{Act.} & U_1 \propto I_1 \\ \text{Ref.} & U_0 \propto I_0 \\ \text{吸收定律:} & C \propto (I_0, I_1) \end{cases}$$

因此，可以根据上述模型设计合适的探测器及气室结构，实现红外气体浓度的检测，对于要求的检测精度不同，对于所设计的检测系统复杂程度也不一样，包括对于运用上述模型来计算实际气体浓度的修正方法也不一样。

2.5 本章小结

从分子的振动方式分析以及结合分子的能级跃迁理论，阐述了分子产生红外

吸收的条件。从微观光是由微粒子组成的概念，到宏观的气体检测方法；从红外吸收的基本定律——朗伯-比尔定律，到提出建立气体的红外检测模型，得出红外检测模型的基本方程，拟待解决模型中的基本问题。最终由红外吸收的基本定律以及提出的气体检测模型，阐述了解决的几个关键技术问题，分析了模型中的几个重要元素：红外探测器用来检测红外吸收的强度；红外光源是为了提供检测中的红外光，光源的稳定性直接影响检测的灵敏度；光学滤光片是为了实现红外光的窄带光谱吸收区域，实现双波长的检测技术，根据红外吸收发生在某一特定的光谱带区域内的性质，引入另一不被吸收的红外光波探测器，解决检测过程中实际光源光强难以测量的问题。

总之，本章主要是从一些基本的理论阐述入手，分析红外吸收光谱检测方法，提出气体检测的基本模型，建立模型方程，并为本书后续的章节作了铺垫。重点在于掌握分子振动频率、红外辐射频率、光调制频率之间的关系及概念的区别，理解波、波数、波长、频率、透射比、吸收比之间的概念关系，有利于理解红外探测原理及理论。在后续的章节将主要围绕提出的基本模型展开工作和论述，主要阐述了探测器的设计，以及红外检测系统与气体浓度计算方法、补偿与校准技术。

第3章 红外敏感元件及探测器

红外探测敏感元件是红外传感检测技术中的核心元件，它完成将光信号转换为电信号的过程，它的性能关系到红外传感器的性能。本章将结合前面的原理，从理论分析入手，详细讲解红外热探测器的构成原理和主要性能指标，重点讲述几类红外探测器的模型及制作工艺过程。探讨了晶片式敏感元件在红外气体传感器中的应用，红外探测器的性能指标对红外检测技术的发展具有重要意义。

3.1 热探测器的参数分析、基本原理及温度影响与补偿技术

3.1.1 热探测器的主要参数

红外探测器是一种辐射能转换器，主要用于将接收到的红外辐射能转换为便于测量的电能、热能等其他形式的能量。根据能量转换方式，可分为热探测器和光子探测器两大类：热探测器的工作机理是基于入射辐射的热效应而引起的探测器某一电特性的变化；而光子探测器是基于入射光子流与探测材料相互作用产生的光电效应，具体表现为探测器响应元的自由载流子数目的变化。光子探测器的响应正比于吸收的光子数，而热探测器的响应正比于所吸收的能量。

两种探测器的作用机理虽然不同，但基本特性都可用等效噪声功率或探测率、响应率、响应时间等参数^[75,76]来描述，下面主要分析阐述热探测器的一些相关的基本参数：

1. 等效噪声功率和探测率

通常将探测器输出信号等于探测器噪声时，入射到探测器上的辐射功率定义为等效噪声功率（NEP），单位为 W。通常在高信号电平下测量，并根据下式来计算：

$$NEP = \frac{HA_d}{V_s/V_n} = \frac{P}{V_s/V_n} \quad (3-1)$$

式中 H ——辐照度（W/cm²）；

A_d ——探测器光敏面面积（cm²）；

V_s ——信号电压基波的方均根值（V）；

V_n ——噪声电压方均根值（V）。

在实际测试过程中，由于探测器响应与辐射的调制频率有关，测量等效噪声功率时，黑体辐射源发出的辐射经调制后，照射到探测器光敏面上，辐射强度按

固定频率作正弦变化。探测器输出信号滤除高次谐波后，利用方均根电压表测量其基波的有效值。

等效噪声功率可以反映探测器的探测能力，但并不表示系统无法探测到强度弱于等效噪声功率的辐射信号。在入射功率小于或等于等效噪声功率这种情况下，由于信号是相关的，噪声是不相关的，通常采取相关检测技术实现信号检测。在设计探测系统时，通常要求最小可探测功率高于等效噪声功率几倍以上，以保证探测系统有较高的探测率和低的虚警率。辐射测量系统由于有较高的测量精度要求，对弱信号也要求有一定的信噪比。

等效噪声功率被用来度量探测器的探测能力，从上式分析，等效噪声功率最小的探测器的探测能力是最好的。用等效噪声功率的倒数表示探测能力，称为探测率（用 D 表示），这样较好的探测器有较高的探测率。因此，探测率被表达为

$$D = \frac{1}{\text{NEP}} \quad (3-2)$$

探测率与测量条件有关，为了对不同测试条件下测得的探测率进行比较，通常把这些条件标准化。对于辐射波长与探测器温度，由于探测率和它们之间在理论上无明显关系，波长和制冷温度只能在测量条件中加以说明；对于调制频率，解决探测率随调制频率变化的方法是将频率选得足够低，以避免探测器时间常数带来的限制；对于探测器偏流，一般调到使探测率最大；对于探测器面积和测量电路带宽，广泛的理论和实验研究表明，通常假定探测器输出的信噪比与探测器面积的二次方根成正比，即认为探测率与探测器面积的二次方根成反比。探测器输出噪声包含各种频率成分，噪声电压是测量电路带宽的函数，由于探测器总噪声功率谱在中频段较为平坦，认为测得的噪声电压只与测量电路带宽的二次方根成正比，即探测率与测量电路带宽的二次方根成反比。因此，被定义如下：

$$D^* = D (A_d \Delta f)^{1/2} = \frac{(A_d \Delta f)^{1/2}}{\text{NEP}} \quad (3-3)$$

D^* 的单位为 $\text{cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$ (Jones)，其物理意义可理解为 1W 辐射功率入射到光敏面积 1cm^2 的探测器上，并用带宽为 1Hz 的电路测量所得的信噪比。 D^* 是归一化的探测率，称为比探测率，也常被称为探测率，但与前面介绍的探测率在定义上是有区别的。用 D^* 来比较两个探测器的优劣，可避免探测器面积或测量带宽不同对测量结果的影响。

2. 黑体探测率和单色探测率

测量 D^* 时如采用黑体辐射源，测得的 D^* 称为黑体 D^* ，记作 D_{bb}^* 。通常为了进一步明确测量条件，黑体 D^* 通常注明黑体温度和调制频率。如 $D_{\text{bb}}^* (500\text{K}, 800)$ 表示是对 500K 黑体，调制频率为 800Hz 所测得的 D^* 值。而测量时如用单

色辐射源，测得的探测率为单色探测率，记作 D_{λ}^* 。

3. 背景噪声对探测率的限制

光子探测器和热探测器的比探测率的最终极限将受背景噪声的限制，对于热探测器，背景辐射的起伏将引起探测器温度的起伏，并且探测器本身辐射也将引起统计性温度起伏。如果信号辐射引起的温度变化低于这两种温度起伏，就探测不到信号辐射。温度起伏也是一种噪声，受温度噪声限制的热探测器的等效噪声功率为

$$\text{NEP} = \sqrt{4kT_d^2 G \Delta f} \quad (3-4)$$

式中 G ——响应元与周围环境的热导。

在 300K 时，如响应元的面积为 1mm^2 ，带宽为 1Hz，则 D^* ($\text{cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$) 的极限值为

$$D^* = 1.81 \times 10^{10}$$

4. 响应率

响应率等于单位辐射功率入射到探测器上所产生的信号输出，以电压形式表示。对以电流方式输出的探测器，如输出短路电流的光伏探测器，也可用电流形式表示。

$$\text{电压响应率为 } R_v = \frac{V_s}{HA_d} = \frac{V_s}{P}, \text{ 单位为 } \text{V/W};$$

$$\text{电流响应率为 } R_i = \frac{I_s}{HA_d} = \frac{I_s}{P}, \text{ 单位为 } \text{A/W}.$$

通常认为，只要探测率足够高，探测器有足够的信噪比，信号较弱是能用电路放大的方法弥补的。但实际上响应率过低，就必须提高前置放大器的放大倍率，而高倍率的放大器会引入更多噪声，如选用探测率较低但响应率高的探测器，系统的探测性能会更好一些。因此，对系统设计来说，探测器的响应率和探测率是两个重要的参数。

5. 光谱响应

探测器的光谱响应是指探测器受不同波长的光照射时，其 R 、 D^* 随波长变化的情况。设辐射的是波长为 λ 的单色光，测得的 R 、 D^* 可用 R_{λ} 、 D_{λ}^* 表示，称为单色响应率和单色比探测率，或称为光谱响应率和光谱比探测率。

如果在某一波长 λ_p 处，响应率、探测器达到峰值，则 λ_p 称为峰值波长，而 R_{λ} 、 D_{λ}^* 分别称为峰值响应率和峰值比探测率。此时的 D^* 可记做 $D^*(\lambda_p, f)$ ，注明的是峰值波长和调制频率，而黑体比探测率 $D^*(T_{bb}, f)$ 注明黑体温度和调制频率。

以横坐标表示波长，纵坐标表示光谱响应率，则光谱响应曲线表示每单位波

长间隔内恒定辐射功率产生的信号电压。光子探测器和热探测器的光谱响应曲线是不同的,理想情况如图 3-1 所示。热探测器的响应只与吸收的辐射功率有关,而与波长无关,因为其温度的变化只取决于吸收的能量。

对于光子探测器,仅当入射光子的能量大于某一极小值 $h\nu_c$ 时才能产生光电效应。也就是说,探测器仅对波长小于 λ_c ,或者频率大于 ν_c 的光子才有响应。光子探测器的光谱响应正比于入射的光子数,由于光子能量与波长 λ 成正比,在单位波长间隔内辐射功率不变的前提下,入射光子数目同样与波长成正比。因此,光子探测器的响应随波长 λ 线性上升,然后到某一截止波长 λ_c 突然下降为零。

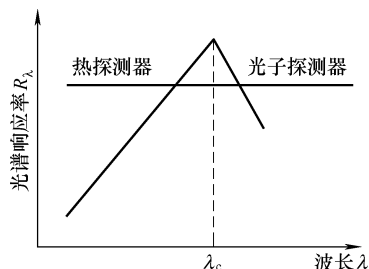


图 3-1 光子探测器和热探测器的光谱响应曲线

理想情况下,光子探测器的光谱比探测率 D_λ^* 可写成当 $\lambda \leq \lambda_c$ 时, $D_\lambda^* = \frac{\lambda}{\lambda_c}$;
 $D_{\lambda_c}^*$; 当 $\lambda > \lambda_c$ 时, $D_\lambda^* = 0$ 。

6. 响应时间

当一定功率的辐射突然照射到探测器上时,探测器输出信号要经过一定时间才能上升到与这一辐射功率相对应的稳定值;当辐射突然去除时,输出信号也要经过一定时间才能下降到辐射前的值。这种上升或下降所需的时间叫探测器的响应时间,或时间常数。

响应时间直接反映探测器的频率响应特性,其低通频响特性可表示为

$$R_f = \frac{R_0}{(1 + 4\pi^2 f^2 \tau^2)^{1/2}} \quad (3-5)$$

式中 R_f ——调制频率为 f 时的响应率;

R_0 ——调制频率为零时的响应率;

τ ——探测器的响应时间。

当 f 远小于 $1/2\pi\tau$ 时,响应率就与频率无关;当 f 远大于 $1/2\pi\tau$ 时,响应率和频率成反比。系统设计时,应保证探测器在系统带宽范围内响应率与频率无关。由于光子探测器的时间常数可达数十纳秒至微秒,所以在一个很宽的频率范围内,频率响应是平坦的;而热探测器的时间常数较大,因此频率响应平坦的范围仅几十赫兹而已。

3.1.2 热释电探测器的基本原理

凡是具有自发极化的晶体,其表面会出现面束缚电荷,而这些面束缚电荷平时被晶体内部和外部的自由电荷所中和,因此在常态下呈中性^[77]。如果交变的

辐射照射在光敏元件上，则光敏元件的温度、晶片的自发极化强度以及由此引起的面束缚电荷的密度均以同样频率发生周期性变化^[78]。如果面束缚电荷变化较快，自由电荷来不及中和，在垂直于自发极化矢量的两个端面间将会出现交变的端电压^[79]，热释电探测器就是这种原理来设计的，图 3-2 描述了其测量原理。

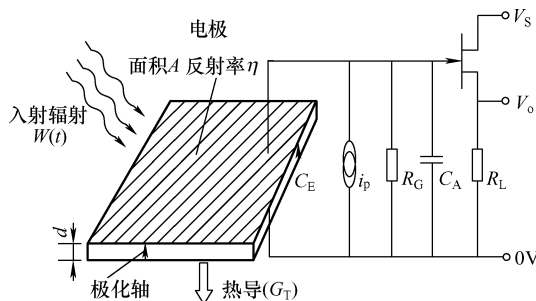


图 3-2 热释电探测器的原理示意图

其工作原理可以用三个过程来描述：“辐射→热”为吸收过程，“热→温度”为加热过程，“温度→电”则为测温过程。根据热平衡方程，对周期变化的红外辐射响应元温升描述为

$$\Delta T_d = \frac{\varepsilon \Phi}{G(1 + \omega^2 \tau^2)^{1/2}} \quad (3-6)$$

式中 Φ ——正弦变化辐射功率峰值；

ω ——辐射角频率；

ε ——响应元比辐射率；

G ——响应元热导，单位为 WK^{-1} ；

τ ——热容与有效热导之比 (C/G)，即热时间常数，单位为 s。

热释电探测器是一个电容性的低噪声器件，等效电路如图 3-3 所示。

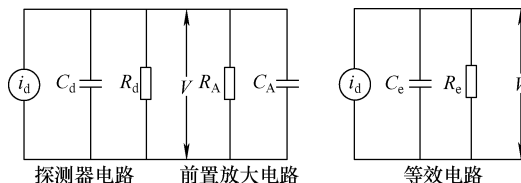


图 3-3 热释电探测器的等效电路

热释电电流与辐射角频率、响应元面积、温升成正比，可表达为

$$i_d = \omega P A_d \Delta T_d \quad (3-7)$$

式中 P ——热电系数。信号电压为

$$V_s = i_d |Z| = \omega P A_d \Delta T_d R_e (1 + \omega^2 \tau_e^2)^{-1/2} \quad (3-8)$$

式中 R_e ——探测器的等效输入电阻；

C_e ——探测器的等效电容；

τ_e ——电时间常数， $\tau_e = R_e C_e$ 。

将温升结果代入得到响应率，得到

$$R = \frac{V_s}{\Phi} = \frac{\omega P A_d \epsilon R_e}{G} (1 + \omega^2 \tau_T^2)^{-1/2} (1 + \omega^2 \tau_e^2)^{-1/2} \quad (3-9)$$

辐射角频率、热时间常数、电时间常数对热释电器件响应率的影响可归纳为

$\omega = 0$ 响应率为零，随角频率增加而增加；

$1/\tau_T \leq \omega \leq 1/\tau_e$ 响应率为常数；

$\omega \geq 1/\tau_e$ 响应率与角频率成反比。

图3-4所示为热释电探测器 ΔT 、 R 与 ω 之间的对数关系曲线。

热释电材料有单晶、陶瓷、薄膜等种类。单晶热释电晶体的热释电系数高，介质损耗小，至今性能最好的热释电探测器大多选用单晶制作，如 TGS、LATGS、LiTaO₃ 等。陶瓷热释电晶体成本较低，但响应较慢。薄膜热释电材料可以用溅射法、液相外延等方法制备，有些薄膜的自发极化取向率已接近单晶水平。由于薄膜一般可以做得很薄，因而对于制作高性能的热释电探测器十分有利。热释电探测器光谱响应范围很宽，可以在非致冷条件下工作，所以常被用于辐射测量。

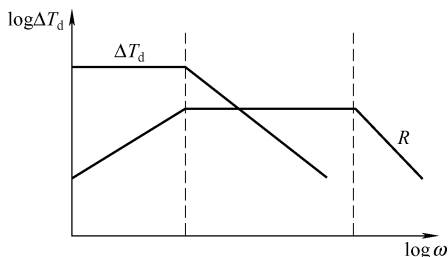


图3-4 热释电探测器 ΔT 、 R 与 ω 之间的对数关系曲线

3.1.3 温度对测量的影响

测量技术最经常考虑和处理的干扰量是温度，它不仅直接对传感器系统本身，而且对其他引起测量误差的干扰量产生影响，而这些干扰量对测量和处理模块产生影响。

1. 温度问题所涉及的相关概念

温度补偿：为减少温度的变化引起（湿度）测量误差所采用的补偿方法；

温度误差：在规定的范围内，由于温度变化而引起的被测量值输出的误差；

温度漂移：随周围温度变化，传感器的输入输出特性变动的现象或变动值^[80]；

居里温度：居里温度被定义为超过或低于此温度时热电晶体就会停止热电效应的温度^[81]。热电晶体是具有自发极化并呈现热电效应的晶体。因为自发极化的大小是由温度确定的，温度变化将引起晶体偶极矩间的变化，产生外电场。

2. 问题产生原因

栅极电阻与温度的关系：高性能的栅极电阻有很好的负温度系数（随温度上升而栅极电阻阻值降低）。栅极漏电流和 JFET（结型场效应晶体管）的电流噪声将随温度的增加而迅速增加，特别在高温时，呈指数增长。

虽然栅极电阻的温度漂移仅影响信号源的工作点，电时间常数和噪声，但是任何微小的改变都会影响温度系数和信号电压。

3. 温度问题与传感器的稳定性

在大多数实际应用场合的环境温度是相当低的，其内在温度系数和热电晶体电容值与温度的关系约为 $\pm 0.05\%/K$ ，这在环境温度经常改变的系统中是非常重要的量，它可明显地反映自身的温度漂移特性。

如前所述，很小的温度变化会产生一个明显的低频信号，电压模式可轻易反映这种温度变化，并且产生的信号能通过提高它的工作范围来限制选择放大器产生的不利影响。传感器的电时间常数和热时间常数越长，这种变化越明显。

因为电时间常数和热时间常数由传感器的结构所决定，通过设计它可被降低，但不能完全除去。在非补偿传感器中，预期的温度指标被改变，非补偿传感器和补偿传感器都能适应特殊工作环境，尽管改变热时间常数要比改变电时间常数要复杂得多。

4. 红外窗口和过滤器与温度的关系

热电传感器涂有黑色的吸热材料，它的光谱特性不由温度决定，但为了改变其探测等级，所有窗口和光学元件、滤光片都要随温度变化。

当未涂有红外光学材料时，温度变化仅影响它的传递损失。增加的修正电压与栅极漏电流及高温都会增加信号源的偏移电压，而增加的栅极漏电流和减少的栅极电阻又会导致传感器的噪声会在低频时影响性能。

3.1.4 测量中的温度补偿技术

对于上述这类热电红外气体探测器，温度补偿的方法有两种：串行补偿（见图 3-5）和并行补偿（见图 3-6）。串行补偿可提供双倍的信号，而并行补偿可在长时间的猛烈温度波动下表现更稳定^[81]。所以应首先补偿的元件被封装是完全避光的，可用电容作用于电路产生补偿以使传感器有良好的线性特性。

可行性方案：

- (1) 通过恒温处理、排除随温度影响；
- (2) 测量温度用数学修正；
- (3) 采用修正环节排除随温度影响；
- (4) 使用差动或补偿。

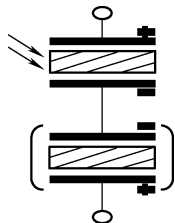


图 3-5 串行补偿

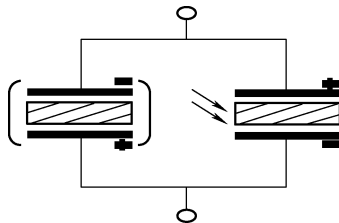


图 3-6 并行补偿

3.2 薄膜型热探测器

3.2.1 薄膜型热探测器模型的建立与热学分析

热释薄膜探测器的理论分析模型截面图如图 3-7 所示，该模型列出了探测器的每一层的组成材料，并且假设探测器的两端为厚的空气层，通过如此假设来建立热学模型对探测器进行分析。

设辐射入射通量 $\phi(t) = \phi_0 e^{j\omega t}$ ，通过频率为 ω 的斩波器调制后，入射到热敏感层上。在此模型中，忽略薄膜层上的 10nm 厚的吸收层的作用，因为它相当薄，其热导较小^[82]。而其他的各层相对较大，因此，一维热学方程被用来分析其热导关系。

当辐射能被吸收层吸收后，沿 X 方向向各层传递热能，因此而产生一个周期性的温度场，可描述如下式：

$$T(x_i, t) = T(x_i) e^{j\omega t}, \quad (3-10)$$

式中 $T(x_i)$ ——厚度为 x_i 的第 i 层的高于环境温度之上的温度。

结合一维热导方程， $T(x_i, t)$ 可以用公式描述如下：

$$\frac{\partial T(x_i, t)}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 T(x_i, t)}{\partial x_i^2} \quad (3-11)$$

式中 D_i ——热扩散率， $D_i = k_i / \rho_i c_i$ ；

k_i ——第 i 层的热导率；

ρ_i ——第 i 层的密度；

c_i ——第 i 层的比热。

对于每一层，上述微分方程的通解可表示如下：

$$T(x_i, t) = T(x_i) e^{j\omega t} = [A_i \cosh(\mu_i x_i) + B_i \sinh(\mu_i x_i)] e^{j\omega t} \quad (3-12)$$

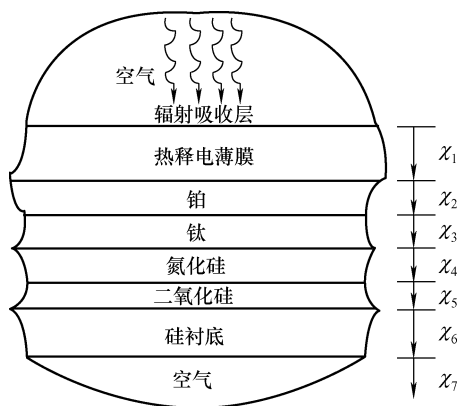


图 3-7 热释薄膜探测器的理论
分析模型截面图

其中

$$u_i = (1 + j) \sqrt{\omega \rho_i c_i / 2k_i}$$

假设热释电电流为 i ，热释电系数为 p ，热释电薄膜的厚度为 d_i ，因此可得到热释电电流的关系式为

$$i = \frac{p}{d_i} \frac{\partial}{\partial t} \left[\int_0^{d_i} T(x_1) d_{x_1} e^{j\omega t} \right] \quad (3-13)$$

式 (3-12) 中常数 A_i 、 B_i 可以通过边界条件决定， A_1 、 B_1 之间的关系可以被表示如下：

$$[M_7][M_6][M_5][M_4][M_3][M_2] \begin{pmatrix} A_1 \\ B_1 \end{pmatrix} = hT_0 \quad (3-14)$$

其中

$$B_1 = \frac{1}{k_1 \mu_1} [h(A_1 - T_0) - \eta \phi_0] \quad (3-15)$$

$$[M_i] = \begin{pmatrix} \cosh \mu_{i-1} d_{i-1} & \sinh \mu_{i-1} d_{i-1} \\ \frac{k_{i-1} \mu_{i-1}}{k_i \mu_i} \sinh \mu_{i-1} d_{i-1} & \frac{k_{i-1} \mu_{i-1}}{k_i \mu_i} \cosh \mu_{i-1} d_{i-1} \end{pmatrix} \quad (3-16)$$

式中 $i=2, 3, 4, 5, 6$ 。

当 $i=7$ 时

$$[M_i] = (k_{i-1} \mu_{i-1} \sinh \mu_{i-1} d_{i-1} + h \cosh \mu_{i-1} d_{i-1} \times k_{i-1} \mu_{i-1} \cosh \mu_{i-1} d_{i-1} + h \sinh \mu_{i-1} d_{i-1}) \quad (3-17)$$

以上各式中的 h ， T_0 ， η ， ϕ_0 分别表示对流热转换系数，环境温度，吸收材料的辐射吸收系数，单位面积上的辐射功率密度。

热释电电流响应应被定义作为辐射功率密度与吸收系数的函数^[83,84]，具体如下：

$$R_i = \left| \frac{i}{\eta \phi_0} \right| \quad (3-18)$$

其他理论分析得到的各参数值示于表 3-1 中。在本书中所研究的薄膜为 PZT30/70，被测得的热释电系数为 $250 \mu\text{C}/\text{m}^2\text{K}$ 。吸收层的热吸收率为 0.7，辐射功率密度为 $9.2 \times 10^3 \text{W}/\text{m}^2$ 。在 300K 时，得到的热转换系数 h 为 $13 \text{W}/\text{m}^2\text{K}$ 。

表 3-1 对于热释电电流响应计算的各参数值

材 料	热导率/(W/(m·K))	密度/(kg/m ³)	比热容/(J/(kg·K))	厚度/ μm
PZT30/70	1.45 ^[85]	7300 ^[86]	425 ^[87]	0.55
Pt	69.5 ^[88]	21450 ^[88]	134 ^[88]	0.1

(续)

材 料	热导率/(W/(m·K))	密度/(kg/m ³)	比热容/(J/(kg·K))	厚度/μm
Ti	20.5 ^[88]	4500 ^[88]	527 ^[88]	0.05
Si ₃ N ₄	28.0 ^[88]	3000 ^[88]	712 ^[88]	0.2
SiO ₂	0.8 ^[89]	2180 ^[89]	780 ^[89]	0.5
硅	148.0 ^[90]	2330 ^[90]	712 ^[90]	—
空气	0.026 ^[89]	1184 ^[89]	105 ^[89]	—

3.2.2 薄膜敏感结构的设计与制备

1. 多层薄膜的组合结构设计

近些年,许多研究集中在热释电薄膜上,尤其是利用PZT薄膜开发研究在微电子技术方面的应用上。热释电薄膜型探测器是一个很好的例子,它具有宽的红外吸收波谱区域、低的加工成本以及在室温下工作的优点。与其他陶瓷片式探测器相比较,薄膜型探测器在理论上有更多的优点,一方面是因为热探测器的灵敏度可以通过减小薄膜器件检测元件的热容来提高;另一方面,能集成薄膜型探测器制备与硅工艺一起,有利于加工。

更多的研究集中在薄膜器件的制备以及薄膜的生长工艺上,以开发铁电薄膜在压电器件、热电红外检测器及存储器中的应用^[91-93]。PbTiO₃(PT)薄膜是一种铁电钙钛矿型化合物,它具有较大的热释电系数和极化性能,被广泛用在热探测器的敏感元件上。然而,更多的研究关注在PT的改良上,通过一些掺杂方式来提高其机械与电性能。

比如一些共价离子:La³⁺,Sm³⁺,Nd³⁺,Gd³⁺,Ca²⁺,Ba²⁺,Sr²⁺等,被掺入到PT化合物中,用来改善其介电、压电、铁电和热释电性能^[94]。通过用这些离子调节PT化学物,其栅格畸变性减小,这将导致样品具有高的机械性能^[95-97]。在本次设计中,通过用Zr²⁺离子替代Pb²⁺离子的位置,实现PZT薄膜的研究。锆钛酸铅(Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃,(PZT))薄膜具有典型的钙钛矿结构,有较好的铁电与压电性能,以及较大的热释电系数和较高的居里温度。因为Ti⁴⁺离子半径(0.061nm)与Zr⁴⁺(0.072nm)离子半径非常接近,而且它们的化学性质也非常类似,PbTiO₃和PbZrO₃能以任何比例形成固溶胶。因此,PZT薄膜的介电、压电、热电性可以通过调节Zr/Ti的比率和沉积方法来改变,具有更好的机电耦合系数,将具有广泛的应用前景,是一种被广泛研究的铁电材料。

在本书中,不对其具体材料作详细的研究,而是通过分析对比目前的一些研究成果,设计组合PZT和PT薄膜成串的多层薄膜结构,来研究其制备为热释电探测器应用的性能,其组合的研究方式如图3-8所示。在图3-8中,描述了三种

结构：单一的 PZT 薄膜（11PZT）、PT/PZT/~/PZT/PT（2PT/9PZT）多层薄膜、PT/PZT~PZT/PT（6PT/5PZT）多层薄膜。可以通过 SEM 测试、拉曼光谱测试和 XRD 测试来分析三种薄膜的微结构和性能，然后寻找具有较好的表面致密性、较好的结晶性能和较小的残余应力的薄膜为红外探测器敏感元件所应用。

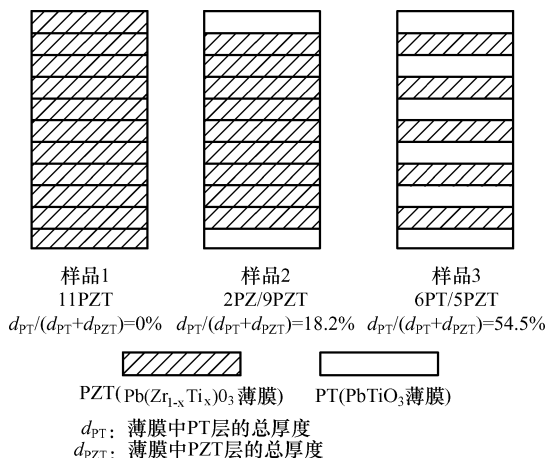


图 3-8 多层 PZT/PT 薄膜的结构示意图

2. 多层薄膜的制备

选择三水醋酸铅($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、异丙氧基钛($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$)、乙酰丙酮、乙酰基丙酮酸锆($\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$)作为制备薄膜的初始材料，选择乙酰丙酮作为一种熬合剂，乙二醇醚作为一种溶剂。其固态前驱物的制备工艺步骤：

(1) 使异丙氧基钛和乙酰丙酮按 1:1 的摩尔比混合，为了达到均匀性的目的，对于其混合物用磁力搅拌器在室温下搅拌 2h 以上；

(2) 往其混合物中添加三水醋酸铅，并使温度升高至 124°C ，保持 10min，使它们完全反应，然后去除里面的结晶水，其中 10% 的过量的三水醋酸铅被加入是为了补偿因加热而导致挥发的铅损耗；

(3) 把所得到的混合物分成两份，一份是为了制备 PT 固溶胶用，而另一份则在 80°C 温度下再加入乙酰基丙酮酸锆，然后把这两部分混合物的温度升高到 130°C ，其混合物分别被过滤并干燥 2h，然后冷却至室温；

(4) 最后在 80°C 条件下减压、蒸馏，最终获得淡黄色的干溶胶。

通过上述步骤，获得了制备 PT 薄膜和 PZT 薄膜的两种固溶胶。采取其浓度比例为 20%，溶解这种固溶胶到乙二醇醚中，最终获得制备薄膜的溶胶。净置一段时间后，这种溶胶被用来制备热释电薄膜。净置后的溶胶被旋涂在 Pt-Ti-Si₃N₄-SiO₂-Si 基底上，其基底每层的厚度分别为 150nm，80nm，150nm，500nm，

500 μm 。

其制备过程中的旋涂速度为 3600r/min，每次旋涂时间设定为 30s，在每一层旋涂之后，得到的薄膜在 400℃ 的热板上烘烤 5min，最终通过采取这种改进型的溶胶-凝胶工艺技术在硅基底上制备了上述的三种薄膜。三种薄膜分别被旋涂 11 次，其每一次旋涂步骤完成后，制备得到的薄膜厚度大约 50nm，因此，对于最终制备的三种薄膜，其厚度都在 550nm 左右。

最终获得的薄膜在 650℃ 的高温炉内退火 20min，从而使其结晶形成钙钛型晶体薄膜。图 3-9 所示为制备过程中得到的制备上下电极的薄膜测试样品。

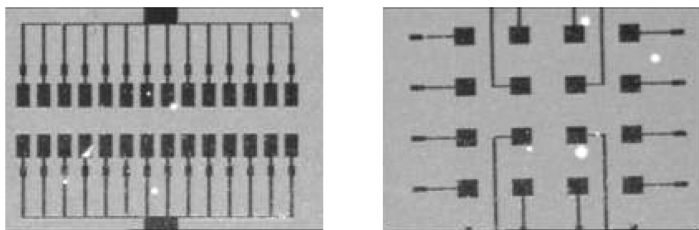


图 3-9 制备上下电极的薄膜测试样品

3.2.3 薄膜型探测器的设计与制备

采用硅基底微桥结构作薄膜敏感元件的基底，在工艺及理论上都是切实可行的，在许多国内外研究工作的总结上，选取了一种较好的薄膜材料。通过实验，最终发现 PT/PZT ~ PZT/PT 结构的多层薄膜具有最好的性能，因此，重点讲解在硅基底微桥结构上薄膜的制备。

为了获得高的探测灵敏度，制备的热释电薄膜必须尽可能满足低介电损耗、合适的介电常数以及较大的热释电系数。在制作红外探测器器件时，为了减小热损耗、提高探测率，在薄膜与基底之间应该选择合适的热隔离层，在硅基底薄膜的敏感元件处制作成微桥结构。本书中，设计的微桥结构如图 3-10a 所示， $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ 薄膜层被制作在硅基底上，实现减小热损耗的目的。在许多实验研究过程中表明，环境温度的改变以及外界阳光会对热释电探测器的输出信号带来一些干扰因素。因此，采用如图 3-10b 所示的双元件结构，这两个元件被串联连接，它能够抑制一些共模干扰信号，如由 PT/PZT ~ PZT/PT 多层薄膜的压电性能，通过机械振动产生的加速度信号，而通过采用双元结构串联，两元件的直接感应极化是相反的，被相互抵消。基于这样的设计思想，环境温度的改变以及外界阳光所带来的影响也被相互抵消。实验、理论及许多研究工作^[77,79]证明，双元串联结构是一种有效提高灵敏度的方法。

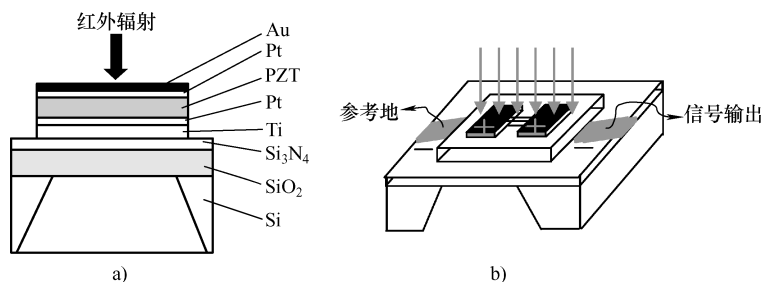


图 3-10 双元敏感元件示意图

a) 探测器敏感元件各层示意图 b) 双元结构设计示意图

敏感元件制备的具体工艺流程如图 3-11 所示。其探测器的窗口采用 CaF_2 滤光片，整个的薄膜敏感元件被集成并真空封装到一个 TO-5 型金属壳体内，具体的设计加工工艺被描述为如下几个步骤：

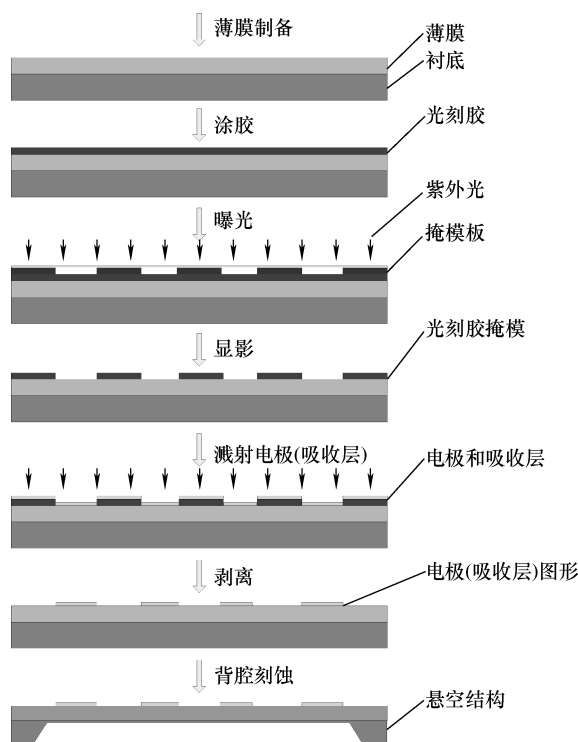


图 3-11 敏感单元制备的具体工艺流程

(1) 清洗硅基底基片，采用射频磁空溅射工艺方法在基片上沉积 150nm 的 Si_3N_4 ，500nm 的 SiO_2 薄膜作为热隔离层，然后在 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ 上沉积 Ti 和 Pt 层；

(2) 在上电极上采用 3600rpm/min 旋涂 30s, 形成 PT/PZT ~ PZT/PT 多层薄膜层, 采取前所述的方法实现 $0.55\mu\text{m}$ 的多层薄膜结构;

(3) 等离子腐蚀法光刻图形化 PT/PZT ~ PZT/PT 多层薄膜;

(4) 采用蒸镀工艺技术, 制作 150nm 的 Pt 薄膜层和 80nm 的 Ti 薄膜层在薄膜层上;

(5) 光刻制作焊接区; 在纯 N_2 气室内、150Pa 压力情况下, 蒸镀 150nm 的金黑吸收层, 在丙酮中剥离不需要的金属区, 形成红外敏感检测区域;

(6) 光刻硅基底敏感元件的背面, 采用 BOE 深浸蚀 5h 制作硅基底微桥结构;

(7) 把敏感元件与外部输出电路进行连接, 然后真空封装入 TO-5 型金属壳体内。

制作的红外薄膜型探测器主要由 PT/PZT ~ PZT/PT 薄膜敏感元件、JFET 场效应晶体管、窄带滤光片、47k Ω 电阻以及输出电路等组成, 这些被真空封装在 TO-5 型金属壳体内, 原理结构图如图 3-12 所示。

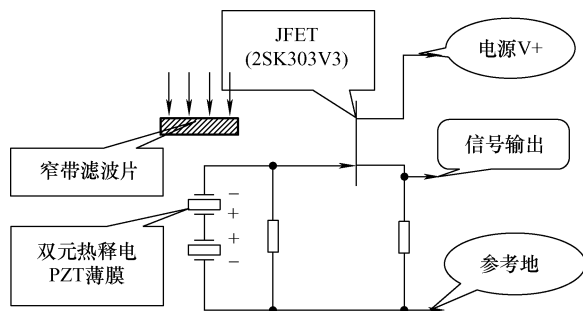


图 3-12 薄膜型探测器的内部等效电路

3.3 硅基 MEMS 热电堆型探测器

3.3.1 热电堆红外探测器工作原理

热电堆红外探测器的工作原理是基于塞贝克效应 (Seebeck effect) 的红外辐射探测。塞贝克效应具体是指两种不同导体 A、B 连接成如图 3-13 所示的回路。若这两个连接点分别处于不同温度场 T 和 T_0 , 并且 $T > T_0$, 即分别处在热端和冷端, 则会在回路中产生由于接点温度差 ($T - T_0$) 引起的电势差。通常把两种材料的这种组合成为热电偶, A 和 B 分别称为热电极, 温度高的接点称为热

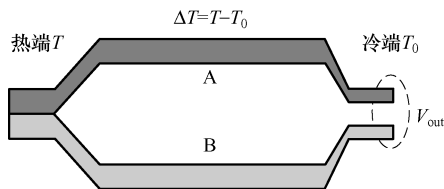


图 3-13 塞贝克效应原理图

端，温度低的接点称为冷端^[95]。

因此，产生的电势差与温度的关系可以表示为

$$V_{\text{out}} = (\alpha_A - \alpha_B) \Delta T \quad (3-19)$$

式中 α_A, α_B ——两种材料的塞贝克系数。

塞贝克效应与材料的费米能级有关，可以表示为

$$\frac{\nabla E_F}{q} = \alpha_s \nabla T \quad (3-20)$$

式中 E_F ——费密能级；

$$\frac{E_F}{q} = \varphi_F \text{——电势差；}$$

α_s ——塞贝克系数，与材料的组成结构和温度相关。

塞贝克系数与费密能级相对于绝对温度的曲率有关，如图 3-14 所示

$$\alpha_s = \frac{dE_F}{q dT} \quad (3-21)$$

整个微机械热电堆红外探测器一般包括（硅）基体，框架，热电堆，热结区，吸收层五部分。其中，基体同时作为热电堆的冷结区，吸收层及其附近位置构成热结区。为了提高探测器的性能，通常需要热结区和冷结区之间具有良好的隔热，使得它们之间的热传导缓慢，增强塞贝克效应。当吸收层吸收红外

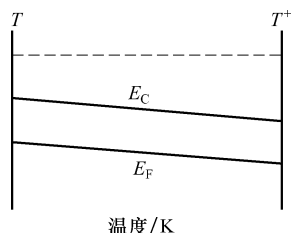


图 3-14 相对于绝对温度
费密能级的变化

辐射后，热结区的温度上升，这个温升使得温度为环境温度的冷结区与热结区之间出现了温度梯度，不需要施加任何偏置电压，热电材料的塞贝克效应就可以将这个温度梯度直接转换成电压输出。通过对电压及其变化的测量就可确定探测器所吸收的红外辐射。

3.3.2 MEMS 热电堆红外传感器

热电堆红外探测器通常由三部分组成：热电偶、介质支撑层和散热衬底。通常热电堆红外探测器有三种结构。

1. 封闭膜结构^[96]

探测器中央是红外吸收层，负责吸收外界红外辐射，以升高自身的温度。红外吸收层及其附近位置就构成热电堆的热结。热电堆的冷结位于基体上，基体一般是导热性良好的物质，以实现良好的散热性，保持基体与环境的温度一致，图 3-15 所示基体为单晶硅。热结与冷结之间为串联的热偶对，温差电动势通过引脚对外输出。为了提高探测器的性能，需要采取隔热措施，图 3-15 中采取的是薄膜方式的隔热结构，即利用硅的各向异性腐蚀，从背后将体硅腐蚀掉，形成金

字塔型的槽，槽壁为慢腐蚀面（111），只在表面留下一层极薄的介质支撑层，红外吸收层以及热偶对都位于该层之上，图中该介质层由 SiO_2 与 Si_3N_4 的三明治结构组成，称其为封闭膜就是指该支撑层与硅基体处处相连，在封装之后，形成上下两个空间。

2. 悬臂梁结构^[96]

红外吸收层，也就是热电堆的热结在悬臂梁的前端部分，冷结位于硅基体上。通过硅的腐蚀，从而形成金字塔型的腐蚀槽，同时正面采用 MEMS 加工工艺，去除部分介质层，使前后贯通，构成悬臂梁结构。红外吸收层与热偶对都在该悬臂梁上，悬臂梁一般由复合的介质层组成，以消除应力，保持悬臂梁的平直性。悬臂梁只通过固支端与硅基体相连，周围是导热性能较差的气体介质（或真空）。当悬臂梁与基体间通过两个固支端相连时，被称为悬桥结构。悬臂梁式热堆结构的热阻由悬臂梁方块热阻与悬臂梁长宽比的乘积决定。悬臂梁热阻可以通过改变其长宽比而达到比封闭模式结构的热阻大得多的数值。这种结构的另一个优点是热堆的热端面积可以设计得很大，从而增大其响应率。但是，悬臂梁结构机械上非常脆弱，给加工和操作带来了困难。这种热堆结构的特点是热阻较大，时间常数较长，器件响应率较大，但机械强度较小。悬臂梁结构如图 3-16 所示。

悬臂梁只通过固支端与硅基体相连，周围是导热性能较差的气体介质（或真空）。当悬臂梁与基体间通过两个固支端相连时，被称为悬桥结构。悬臂梁式热堆结构的热阻由悬臂梁方块热阻与悬臂梁长宽比的乘积决定。悬臂梁热阻可以通过改变其长宽比而达到比封闭模式结构的热阻大得多的数值。这种结构的另一个优点是热堆的热端面积可以设计得很大，从而增大其响应率。但是，悬臂梁结构机械上非常脆弱，给加工和操作带来了困难。这种热堆结构的特点是热阻较大，时间常数较长，器件响应率较大，但机械强度较小。悬臂梁结构如图 3-16 所示。

3. 悬浮结构^[96]

红外吸收层处于中央的悬浮薄膜处，此处也构成热电堆的热结，冷结位于基体之上。与悬臂梁结构形成的方法类似，通过硅的各向异性腐蚀等技术，形成悬浮结构。热偶对位于悬浮薄膜与连接悬臂梁上，中央的热结与冷结通过几个悬臂梁相连，周围也是被气体介质（或真空）包围。浮动薄膜式热堆结构的薄膜大部分是由硅框架腐蚀而成，仅由几根悬臂梁支撑。这种结构的热端面积非常大，几根悬臂梁非常窄、长，因此热阻非常大。结构特点是热阻最大，时间常数最长，器件灵敏度最大，机械强度最小，极易损坏。

在上述三个结构中，从性能上比较，封闭膜结构的热阻最小，响应时间最短；悬浮结构的热阻最高，响应时间最长；悬臂梁结构的热阻，响应时间处于前

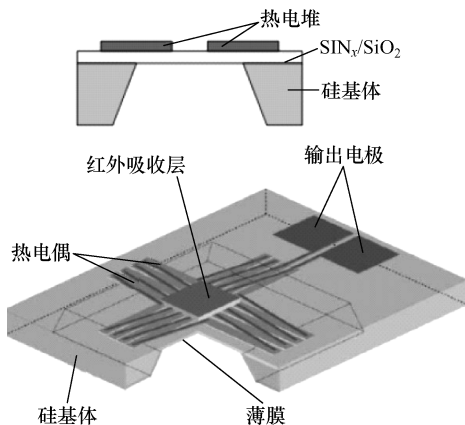


图 3-15 封闭膜结构的热电堆红外探测器

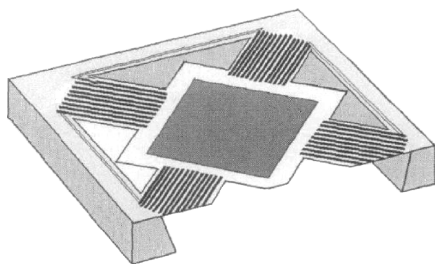


图 3-16 悬臂梁结构示意图

两者之间。从制作工艺的难度比较,封闭膜的最容易,而悬臂梁的最难。在实际研究与应用中,悬浮结构除早期在某些领域有所探索外,后来逐渐退出,而对封闭膜结构与悬臂梁结构的研究应用一直没有间断,为现在 MEMS 热电堆红外传感器的主流结构。

3.3.3 悬臂梁结构热电堆红外探测器设计

通过以上分析,选取悬臂梁结构热电堆红外探测器进行研究,制作中吸收区和热偶区都设计开口用作释放。悬臂梁结构示意图见图 3-16。为了使最后的释放更加容易控制,需要在衬底进行腐蚀停止的设计,用来避免热偶的冷结也被悬空,如图 3-17 所示。设计了采用硅衬底 + 氧化硅 + 较厚的多晶硅作为“仿衬底”,最后释放的是多晶硅层。在多晶硅层挖一个环形槽,生长氧化硅介质层后,氧化硅填充入槽。那么,整个释放区域就被氧化硅“包围”。具体步骤如图 3-18 所示。在 XeF_2 干法释放中,多晶硅和氧化硅的选择比高达 400:1,这样可以有效的调节释放区域的面积和尺寸。

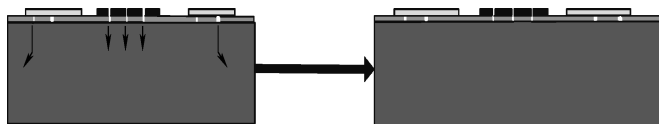


图 3-17 没有腐蚀停止最后释放过度

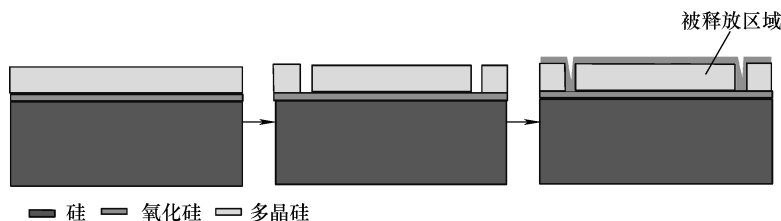


图 3-18 “防衬底”与释放停止设计

1. 热电堆红外探测器热偶条设计

首先,热偶条的材料选择需要考虑到塞贝克系数等参数和 IC 兼容的要求。因此,P 型多晶硅和 N 型多晶硅是较好的选择。塞贝克系数之差达 $200\mu\text{V/K}$,而且是 MEMS 工艺中常见的材料,制作简单。一般来说,热电堆红外探测器的热偶条都是成对的排在介质膜表面,这样使热偶条的对数和宽度互相限制,同时也限制了吸收区的面积。针对这一问题,本书设计了一种热电堆红外探测器,热偶条的两种材料分两层分布,而不是同时分布在介质支撑膜上,如图 3-19 所示。两层之间添加 SiO_2 作隔离,避免两层多晶硅制作时工艺互相影响造成结构

损坏。

如图 3-19 所示, 氧化硅制作时应使下层多晶硅的冷端和热端露出一部分以作后面的金属连接。上层多晶硅制作时长度短于氧化硅边缘部分, 最后作连接时, 每对热偶条的热端互联, 每对的上层多晶硅的冷端与另一对的下层多晶硅冷端互联, 这样使所有热电偶信号形成串联, 最后经过焊盘输出。

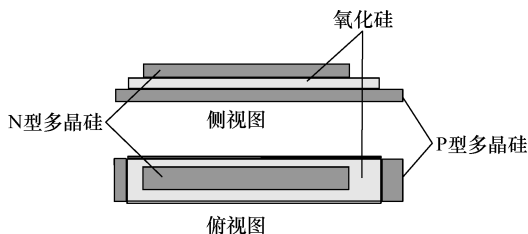


图 3-19 热偶条结构分布

2. 热电堆红外探测器设计

硅因为具有吸收光线、产生电流的能力, 可是大约有一半的红色光与大部分红外线会穿过硅片, 不会被吸收^[97]。但是黑硅对于可见光和部分短波红外光有很强的吸收能力, 而且制作工艺简单, 因此, 在国内外迅速成为研究热点。黑硅表面形貌如图 3-20 所示。

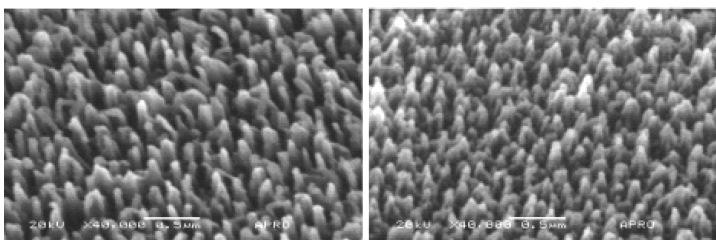


图 3-20 黑硅表面形貌

本书设计制作一种以 Si-SiO₂-Poly 三层材料“仿衬底”；单层氧化硅作介质支撑膜；热偶条两种材料分层排布, 中间以薄氧化层作隔离；黑硅为吸收层；正面打孔的 XeF₂ 干法释放结构的 IC 兼容热电堆红外探测器。热电堆红外探测器的整体结构示意图如图 3-21 所示。

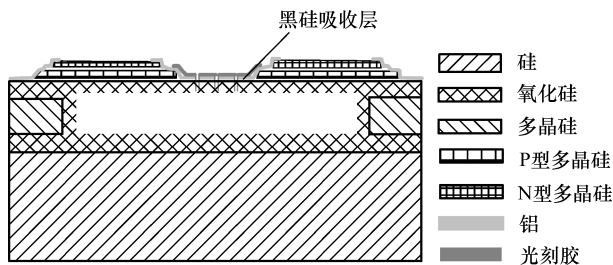


图 3-21 热电堆红外探测器的整体结构示意图

3.4 晶体薄片式敏感元件及探测器

3.4.1 红外辐射与电信号之间的转换过程

选取钽酸锂晶体薄片作为红外探测器的敏感元件，它将通过敏感气室内被待测组分吸收后剩余的光能，转换为某种形式的信号供测量用^[98]。所以，它也可称为一种变换器，将红外光能转变为电能或其他形式的能量。图 3-22 所示为红外光转变为电信号的简单过程，红外光通过一个传输率为 τ_F 的光学滤波片，辐射到热敏感元件表面上，辐射通量为 Φ_S 的红外辐射被敏感元件表面吸收，使得敏感元件表面产生一个变化的温度 ΔT_p 。由于热释效应，变化的温度 ΔT_p 导致敏感元件表面电极产生热向电的转换，并伴随电信号的产生。

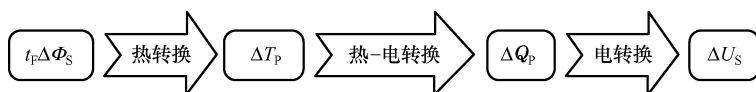


图 3-22 红外光转换成电信号的过程

3.4.2 晶片式探测器的热学模型

图 3-23 所示为一个基于晶体薄片式热探测器的热模型，而图 3-24 则描述了其等效电路。在这个热模型中，假设敏感元件的吸收面积为 A_S ，厚度为 t_p ，采用的光学滤波片对红外辐射的传输率为 τ_F ，辐射通量为 Φ_S ，敏感元件对红外辐射的吸收率为 α ，热容量为 H_p ，热导率为 G_T ，热时间常数为 τ_T ，周围环境温度为 T_A ，相对于周围温度的温差为 ΔT_p 。

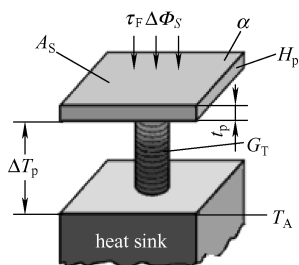


图 3-23 热模型

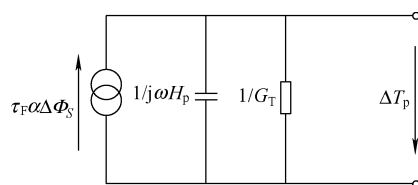


图 3-24 等效电路

根据所建述模型和参数假设，可得到热时间常数为

$$\tau_T = \frac{H_p}{G_T} \quad (3-22)$$

由热效应产生的温差 ΔT_p 可得出

$$\Delta T_p = \frac{\alpha \tau_F \Phi_s}{\sqrt{G_T^2 + \omega H_p^2}} \quad (3-23)$$

当在稳定状态下，正弦周期的红外辐射时

$$\Delta \tilde{T}_p = \frac{\alpha \tau_F \tilde{\Phi}_s}{G_T} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 + (\omega \tau_F)^2}} \quad (3-24)$$

从式 (3-23) 分析，要产生较大的温差，就要使 $\alpha \tau_F$ 尽可能接近 100%，这样对吸收层的性能要求就比较高。同时，热容量值 H_p 必须尽可能低，其温差才可以变化较大，而要达到较低的热容值就必须将热释电晶片的厚度尽可能地减薄。然而，从式 (3-24) 可以看出，热容减小，其热时间常数也会减小，为提高敏感元件的热时间常数，必须在热导和热容之间进行协调考虑，热导减小，时间常数会增大，而热导增加，时间常数会减小。

3.4.3 敏感元件的温度变化及热释电流与辐射频率之间的关系

由前述分析，红外敏感元件吸收红外辐射，因热释效应而产生热到电的转换，其转换过程能够产生的热释电电流正比于温度变化率和探测器表面面积，满足的关系如下：

$$i_p = p A_s \frac{\Delta T_p}{dt} \quad (3-25)$$

同样，根据式 (3-24)，当在稳定状态下，周期变化的红外辐射时， $\tilde{i}_p$ 满足关系如下：

$$\tilde{i}_p = \overline{\omega} p A_s \frac{\alpha \tau_F \tilde{\Phi}_s}{G_T} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 + (\omega \tau_T)^2}} \quad (3-26)$$

图 3-25 所示为在假设红外辐射通量 Φ_s 为 $1\mu\omega$ ，敏感元件为钽酸锂晶片，厚度为 $t_p = 25\mu\text{m}$ ，敏感元件的吸收面积为 $A_s = 2 \times 2\text{mm}^2$ ， $\tau_F = \alpha = 1$ ， $H_p = 310\mu\text{Ws/K}$ ，热时间常数为 $\tau_T = 159\text{ms}$ ，热导率为 $G_T = 1.95\text{W/m} \cdot \text{K}$ ， $C_p = 3.1\text{J/cm}^3/\text{K}$ ， $p = 17\text{nC/cm}^2/\text{K}$ ，而获得的温度与辐射频率、短路输出电流与辐射频率之间的关系曲线图。

从图 3-25 中可以看出，温度变化随频率的变化呈现低通特性，短路电流随频率的变化呈现高通特性，同时可以看出 1Hz 是两者的频率拐角点，其温度变化在拐角点频率值以下达到饱和值约 $513\mu\text{K}$ ，短路电流在拐角点频率值以上达到饱和值，约 2.2pA 。其拐角点频率 f_T 起因于热时间常数，可根据下等式计算得出：

$$f_T = \frac{1}{2\pi\tau_T} = \frac{1}{2\pi \times 159} \approx 1\text{Hz} \quad (3-27)$$

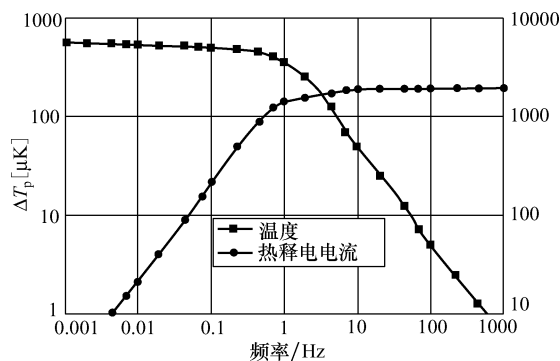


图 3-25 温度变化与频率、热释电电流与频率之间的关系

对于选择此类敏感元件的探测器在做气体分析检测时，通常选择对红外辐射的频率在 1 ~ 10Hz 范围内，因为这样才会有较高的温度变化和较大的输出电流，对于提高检测分辨率具有好的效果，而对于低频的调制实现也相对简单。

3.4.4 敏感元件的电压响应及响应率与频率之间的关系

对于此类敏感元件的输出信号都是十分微弱的，极低的输出电流必须需要一个高阻抗电阻进行匹配，而且还必须用一个前置放大器进行放大。通常情况下，此类微探测器的输出信号初级信号检测有两种方案可选：电压方式和电流方式^[98]。电压方式可以用电压跟随器实现，电流方式可以使用反相放大器来实现，具体描述如下图 3-26 所示。

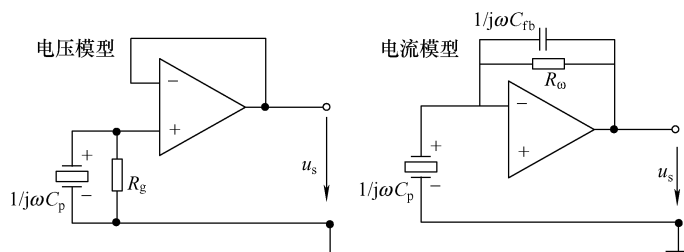


图 3-26 两种前置放大器电路

上述两种模式下的信号电压和响应率可以用以下同样的等式来定义，具体如下：

$$\tilde{u}_s = \bar{\omega} \alpha \tau_F \tilde{\Phi}_s A_s P \frac{1}{G_T} R \frac{1}{[1 + (\bar{\omega} \tau_T)^2]^{\frac{1}{2}}} \frac{1}{[1 + (\bar{\omega} \tau_E)^2]^{\frac{1}{2}}} \quad (3-28)$$

$$R_V = \frac{\tilde{u}_s}{\tilde{\Phi}_s} = \bar{\omega} \alpha \tau_F A_s P \frac{1}{G_T} R \frac{1}{[1 + (\bar{\omega} \tau_T)^2]^{\frac{1}{2}}} \frac{1}{[1 + (\bar{\omega} \tau_E)^2]^{\frac{1}{2}}} \quad (3-29)$$

在电压模式时， $R = R_g$ ， $\tau_E = R_g C_p$ ，而在电流模式时， $R = R_o$ ， $\tau_E = R_o C_o$ 。

通过上述分析,对于检测模型中的电阻必须达到兆欧级,以便两种模式下能够实现较高的信号电压和响应率,但反馈电容 C_b 相比于热释电薄膜本身的电容 C_p ,必须很低。因此,由于电流模式下反馈电容 C_b 的缘故,使得电流模式下的电时间常数 τ_E 与电压模式下的电时间常数相比要小得多。基于图 3-25 中的一些数据假设和参数确定,图 3-27 描述了两种模式下的电压响应与频率、响应率与频率之间的关系。从图中很明显地看出图 3-25 和图 3-27 描述的一致性,在 1 ~ 10Hz 范围内具有较高的输出信号和响应率。

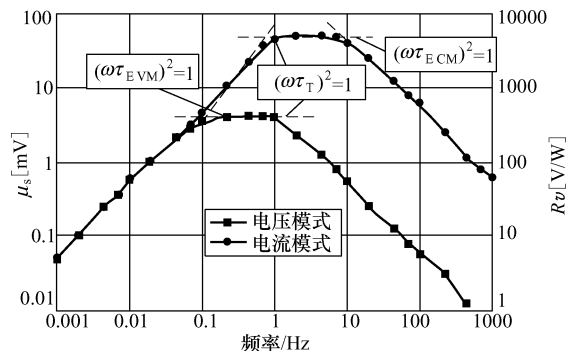


图 3-27 两种模式下的电压响应与频率、响应率与频率之间的关系

3.4.5 敏感元件的制备

选取钽酸锂晶体薄片作为红外探测器的敏感元件,钽酸锂晶体因为其较高的居里温度性能而被称为高温铁电,在过去的 30 年中,铁电钽酸锂晶体以及它的同类晶体都被广泛地研究。因为其优良的铁电、热释电、机械等物理性能,被广泛地应用在高温传感器、压电晶体、声光晶体、热释电红外探测器等领域中^[99,100]。基于钽酸锂晶体的红外探测器具有从紫外到远红外的宽带吸收范围,与量子型探测器相比,它能够在室温下工作^[101]。因此,钽酸锂晶体在红外探测器领域中具有可靠的长期应用领域。

通常情况下,钽酸锂晶片的厚度至小是 200μm,因此,必须减薄钽酸锂晶片至厚度为 20μm 以内。目前,一些典型的减薄方法主要有铣磨、离子刻蚀、离子束蚀刻、湿法刻蚀等方法^[102-105]。所有的这些方法都需要去除大量的晶体,这将导致大量的晶体被浪费。然而对以上方法进行比较,后三种方法速度相对较慢,但是铣磨具有较快的加工速度。

针对这些因素,对于探测器敏感元件的加工工艺流程详细描述如图 3-28 所示,描述了键合减薄制作红外探测器的技术。

当敏感元件被减薄后,一层金黑吸收层被沉积在敏感元件的顶层,主要用来提高敏感元件的热吸收性能作用。红外辐射通过这层吸收层至敏感元件上,将导

致热释电材料的温度改变，因此，根据热电效应原理，这将产生一个电压输出信号。

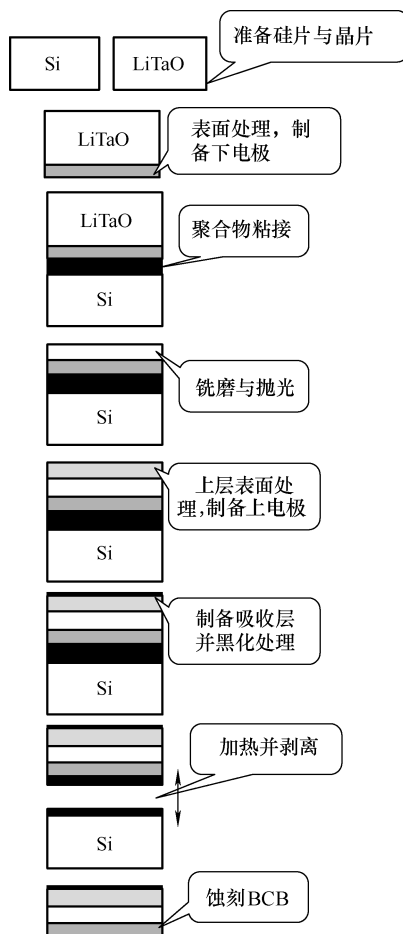


图 3-28 钽酸锂晶体薄片敏感元件加工工艺流程

热电晶片通过减薄等工艺处理后，大块晶片被切割成 $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ 的小块敏感元件，通过相关工艺对晶片表面进行清洗处理，然后包装并分类以便敏感元件与壳体的组装用。

3.5 晶片式探测器的封装技术

3.5.1 滤光片的作用与选择

滤光片是以确定的方式改变到达检测器的辐射能的光谱分布、振动方向和强

度的元件。有中性滤光片和干涉滤光片，其中中性滤光片主要是指在规定的波长范围内可以使到达检测器的所有波长的辐射功率衰减相同的倍数的一种滤光片；干涉滤光片是指利用厚度与波长呈一定关系的一层或数层透明薄膜产生的干涉，使所需波长范围内的光透过或反射的滤光片。

对于红外探测器的应用，滤波片必须满足以下两个条件：

(1) 根据具体应用的要求，在紫外到远红外区域内限定敏感元件的光谱吸收区域；

(2) 实现敏感元件与外界环境之间的光学界面，并实现可靠的密封性能。

结合红外探测的基本原理和气体检测模型的假设，本书的设计选择了干涉滤光片，通过干涉滤光片实现敏感元件对红外辐射的选择性吸收，同时也有利于消除其他不相关的波长区域内的光谱影响。

适应于红外探测器的窄带通光学滤波片通常被制备在硅或者锗基底上，这类光学滤波片通常采用 BaF_2 、 CaF_2 、 KBr 等晶体材料，或者硅材料。这种滤波片具有极窄的光谱通过性能，其中以德国的 InfraTec 公司生产的光学滤波片性能较优越，本书中主要选用 HC 系列的作研究使用，具体材料为 CaF_2 。一些相关的气体检测常用的滤波片的具体参数描述见表 3-2^[106]。

表 3-2 常用检测气体的滤波片的一些参数描述与选择

气 体	特征吸收峰/ μm	公差/ nm	频带宽度/ nm	公差/ nm
参考通道	3.95	± 40	90	± 20
标准 CO_2	4.24	± 40	180	± 20
窄波段 CO_2	4.24	± 40	90	± 20
集中波段 CO_2	4.27	± 30	170	± 20
长波段 CO_2	4.45	± 20	60	± 20
HC	3.40	± 30	120	± 20
CO	4.66	± 40	180	± 20
NO_x	5.30	± 40	180	± 20
SO_2	7.30	± 40	200	± 30

对于如何选择滤波片的参数，需要根据其检测应用的要求来确定，对于气体检测应用，需结合红外吸收的基本原理，对于不同的气体检测，需要先对被测气体的红外吸收光谱进行分析，根据气体对光谱的吸收特性（特殊的吸收区域），进行分析对比，选择适于被测气体特征吸收光谱通过的滤波片，而过滤掉其他区域的红外辐射，这样可以避免因其他光谱区域内的红外辐射被敏感元件吸收而造成的影响，以下是几种气体的红外吸收光谱特性，具体如图 3-29 所示。

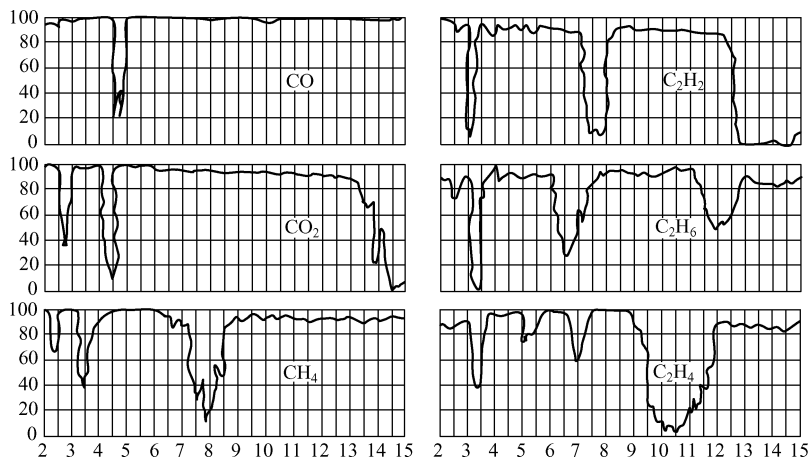


图 3-29 几种气体对红外线的透射光谱

在本书的研究中，主要针对甲烷气体检测的实现，根据甲烷气体的红外光谱分析，甲烷的特征吸收峰为 $3.31\mu\text{m}$ 波长，所选择的滤波片参数如图 3-30 所示，气体检测响应波长区域所选择的光学滤波片参数为 $3.31\mu\text{m} \pm 60\text{nm}$ ，而选择用作气体检测的参考通道的光学滤波片的参数为 $3.91\mu\text{m} \pm 90\text{nm}$ ，对于其他气体的检测可根据上述方法具体选择^[107]。参考通道的选取原则是大多气体在此区域内都无吸收峰的。

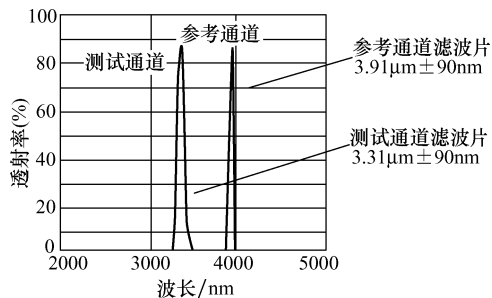


图 3-30 窄带滤波片的光学性能

3.5.2 探测器的集成与封装技术

通过上述方法，制备加工红外热释电敏感元件，红外吸收薄膜层被制备在敏感元件表面，以提高热能转化成电能。滤光片实现红外敏感元件选择性吸收红外辐射，设计过程中可根据需要进行选择滤光片的性能参数指标。所选择的滤光片性能参数见表 3-2，其滤光片被安装在每一探测器的敏感元件的前端^[108]，制作两种红外探测器，以便在使用过程中分别选择响应检测的探测器和参考作用的探测器成对使用，形成双通道检测方法。参考探测器的使用，在算法上可以利用两通道求比值的方法来解算结果，解决了光强强度难以直接测量的问题，同时也提高了系统的灵敏度。

滤光片通过采用环氧树脂与壳体顶盖连接，共同构成一个红外辐射窗口，可

以让红外辐射选择性通过，直到敏感元件的吸收层上，壳体与敏感元件的连接及内部结构描述如图 3-31 所示。

敏感元件的表面电荷通过一个场效应晶体管缓冲放大，从而提供一个有用的信号输出。这些电荷被聚集在场效应晶体管上，通过与外部电路连接，提供输出信号，一个高阻抗的电阻跨接在敏感元件的两端，敏感元件的表面电荷从一端表面流向高阻抗电阻，再回到另一表面，形成回路电流^[109]。敏感元件能够在具有一定频率的红外辐射下工作，当没有红外辐射情况，表面温度降低，敏感元件的电荷将改变极性。场效应晶体管工作在源跟随器模式，它提供了一个偏置电压 0.4 ~ 1.0V，叠加在探测器的输出信号上。为了避免场效应晶体管工作的功耗过大

而引起的探测器内热产生，流过场效应晶体管的电流被限制在 10 ~ 20 μA 之间。外形结构、输出电路以及红外探测器的原理图见图 3-31。钽酸锂敏感元件、CMOS 放大器、窄带滤光片、47k Ω 电阻和一个电容都被真空封装集成在一个 TO-18 型的金属管壳内，因此，单波长单通道的 TO-18 型探测器被制备，其滤波片可以根据具体需要在集成安装时选择。

设计过程需考虑的一个重要问题是敏感元件与窗体等的布局问题，合理的布局有利于提高探测器的性能。因此，两个关于探测器的布局设计的重要参数：探测器的视场 (A Detector's Field of View, FOV)、探测器的入射角 (Wide Angle of Incidence, AOI)^[106]。探测器的视场应该尽可能大，以便更多的辐射被入射到探测器的敏感元件上。同时也要综合考虑不必要的光辐射被入射到敏感元件上。而对于探测器的入射角必须选取合适，这样才可以保证更多的辐射被有效地折射到敏感元件上。具体设计方案通过图 3-32 和图 3-33 来描述。

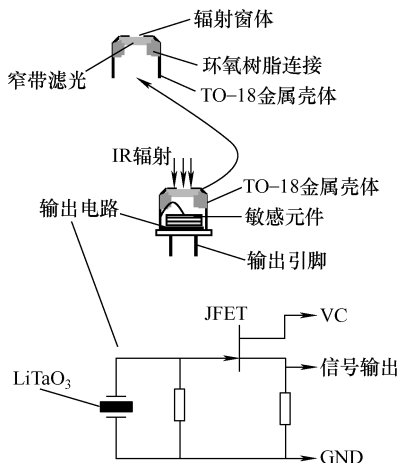


图 3-31 单元红外探测器的结构及原理图

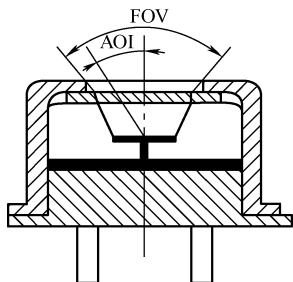


图 3-32 探测器的视场与入射角的描述

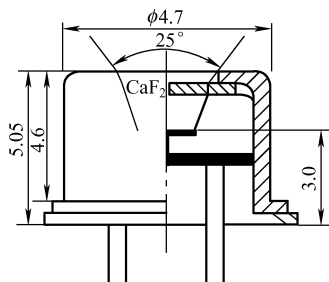


图 3-33 各元件之间的分布关系

3.5.3 探测器信号的初级检测技术

根据红外探测方法及热释电传感器的原理分析, 红外探测器对不变化的绝对光强不敏感, 因此, 红外探测器通常需要在调制的脉冲光强度下工作。由前分析, 红外探测器的输出包括两部分: 交变电流信号 (与红外脉冲光源强度和被测物成比例, 比如气体浓度的变化成比例), 直流偏置电压。一般情况下, 锁相放大器通常只是适合于光源在斩波器调制下, 从噪声中提取周期信号。然而, 斩波器通常需要提供同步周期信号用来做参考信号, 这将增加工作的复杂性。同时, 根据探测器的热模型分析和重要参数理论计算分析, 得出基于钽酸锂晶片式探测器在 $1 \sim 10\text{Hz}$ 范围内具有较高的热探测率和电压响应。因此, 针对红外探测器的调制频率在 $1 \sim 10\text{Hz}$ 情况下, 设计了如图 3-34 的检测电路, 它是一个二阶带通滤波器, 该检测电路很好的解决了这个问题, 实现了红外探测器的微弱信号的检测, 并且在后续的气体检测浓度装置也被采用。

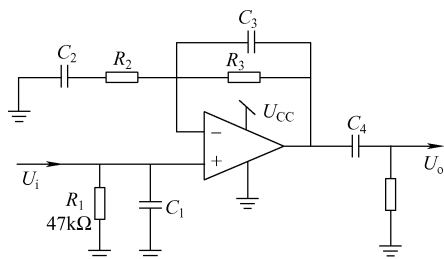


图 3-34 红外探测器前置放大电路

在图 3-34 中, R_1 被选取为 $47\text{k}\Omega$ 的电阻, 因为红外探测器的典型输出阻抗为 $5\text{k}\Omega$ 。电容 C_1 为射频去耦作用, C_2 和 C_4 为消除直流偏压作用。由计算可得放大器的增益为 $A = 1 + R_3/R_2$ 。两个电阻需要相同的温度系数。 C_3 主要是消除高频噪声的作用。实验发现, 每个红外探测器的输出直流偏压是不一样的, 它的范围为 $0.2 \sim 1.0\text{V}$ 。红外探测器在没有气体存在的情况下的输出关系如图 3-35 所示。图 3-35 也反映了随着红外光源的驱动脉冲的开始, 红外辐射逐步上升至稳定状态, 而探测器的输出信号有响应延时, 逐步上升到稳定状态, 而随着光源的改变, 输出也改变, 这将决定于所设计的探测器的响应时间。

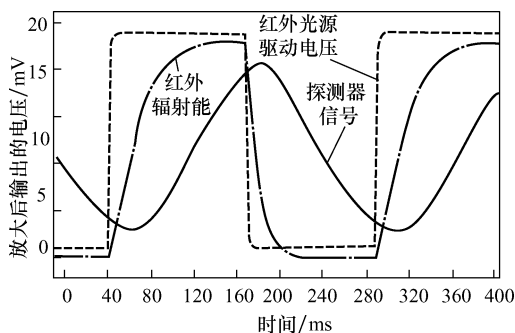


图 3-35 红外探测器输出信号与红外光源之间的关系

3.5.4 探测器性能实验测试与分析

通过利用黑体辐射炉、斩波器、计算机软件系统以及设计的电路测试系统,测试并计算得到如下图的试验结果。对于热电探测器的两个重要的试验测试关系被阐述如下:在实际使用过程中,对于辐射恒定的功率能量,热探测器具有多大的电压输出信号,以电压形式表示,它不管噪声的大小,只反应单位辐射功率入射到探测器上产生的信号大小,随着光源频率的改变,其响应信号输出是不一样的,其频率与热响应之间的关系的结果描述如图 3-36 所示;而热探测率是用来度量探测器的探测能力的,反应对外界变化敏感的能力,它需要考虑噪声电压、探测器的敏感元面积以及测量电路的带宽等综合因素,随着频率的改变,其热探测率的关系描述如图 3-36 所示。从图中可以看出,在频率为 $1 \sim 10\text{Hz}$ 范围内具有较大的热探测率值,这与本章最开始的理论计算是一致的。

一般认为只要探测率足够高,探测器输出有足够的信噪比,信号较弱是可以用电路放大的方法弥补的。实际上当响应率过低,设计中就必须提高前置放大器的放大倍数,而采用高倍数的前置放大器通常会引入更多的噪声。然而,如利用探测率较低但响应率高的探测器,得到的探测性能会更好一些。因此,在实际的应用设计过程中,需要综合考虑探测器的响应率和探测率。图 3-37 所示为频率与热探测率之间的关系曲线。

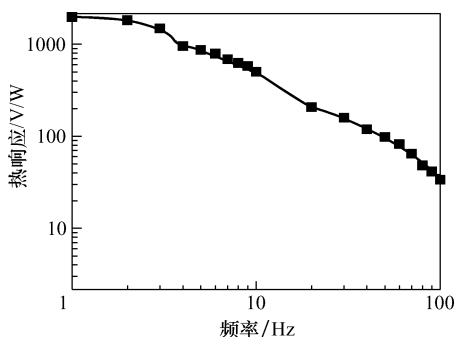


图 3-36 频率与热响应之间的关系

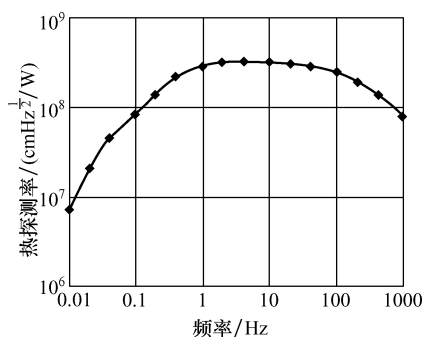


图 3-37 频率与热探测率之间的关系曲线

3.6 本章小结

本章主要阐述了红外敏感元件及其探测器方面的研究工作。主要介绍热探测器的基本理论及薄膜型探测器方面的探索性的研究工作,以及晶体薄片减薄工艺、红外探测器敏感元件制备及封装与测试技术的具体研究工作,主要有以下几个方面:

(1) 系统地阐述了热探测器几个相关的重要参数的基本概念及关系, 具体包括探测率、响应率、光谱响应、响应时间等参数。

(2) 论述了热探测器的基本原理, 建立了薄膜型探测器的基本模型, 讨论了薄膜探测器的热学模型及各层组成关系的相互影响, 分析了不同基底厚度下的电流响应与调制频率之间的关系、基底厚度与电流响应之间的关系及薄膜厚度对电流响应的影晌。

(3) 探讨并建立了基于晶体薄片式探测器的热学模型, 通过理论分析与计算, 得出了探测器的最大的热响应和电压响应在调制频率 $1 \sim 10\text{Hz}$ 范围内, 同时也为后续章节阐述的气体传感器的光源调制频率选择在 3Hz 左右最合适提供了理论分析依据。

(4) 阐述了热探测器制备的一些基本工艺步骤, 提出了铣磨键合-减薄工艺方法实现晶体薄片的减薄, 探讨了探测器的敏感元件制备工艺流程, 对于敏感元件的信号初级处理与分析, 以及滤光片的性能、选择原则与作用作了详细的分析与探讨。

(5) 阐述了探测器的集成封装技术和方法, 并进行了相关的试验测试, 试验测试与数据分析表明探测器在 $1 \sim 10\text{Hz}$ 范围具有大的探测率和电压响应, 与理论分析计算一致。

第4章 红外光学气体传感器的设计

红外气体传感器主要由红外探测器、红外光源、光学气室三部分组成。前面已经详细讲述了红外探测器的主要性能指标及设计与制作工艺，本章主要讨论基于晶体晶片式探测器的红外光学气体传感器的具体设计：重点分析了光学气室的设计原则及针对具体应用的设计方法，讨论了双通道检测的基本原理及方法。分析了利用参考通道进行补偿，以及如何提高测试结果的准确性；提出了通过采用折叠式多次光路反射的方法，使气室结构变得更紧凑与微型化；阐述了利用集成封装设计关键技术，实现了探测器、红外光源、信号初级放大电路以及镀金气室与外形结构集成为一体的微型传感器的设计。

4.1 双通道检测方法

根据第2章中建立的模型方程，利用热释电晶体晶片式探测器实现光强度的测量，采用双通道检测技术，用两个不同波带区域内的单元探测器来实现，可以消除发光光源输出功率不稳定和探测器响应灵敏度变化等影响，并且解决了模型方程中的实际光强度难以测量的问题。前章介绍了光学滤波片的使用，消除了其他杂光的干扰，选择针对气体特征吸收峰的滤光片，以及针对参考通道吸收的滤光片，提高了灵敏度。通过双通道检测技术，可以在计算过程中采用求比值的方法解决光强其外界环境的影响，这些在后续的计算方法中将详细讲到。

在气体检测这一特殊的应用中，针对某些气体对红外辐射在某些独有的特定区域内具有强吸收峰这一特性，采用双通道检测方法起到了很好的作用，有利于提高对气体浓度的检测精度和准确性，能提高系统的可靠性，下面从红外吸收定律开始，来阐述双通道检测技术的具体方法和其优点。

设一束波长为 λ ，光强为 I_0 的单色平行光射向甲烷和空气混合的被测气室时，气室中的气体在 λ 处具有吸收线和吸收带，光被吸收和散射一部分。

根据前述朗伯-比尔定理，气室出射光的强度可表示为

$$I = I_0 \exp(-KCL) \quad (4-1)$$

式中 K ——吸收系数；
 C ——气体浓度；
 L ——气室的长度。

图 4-1 所示为双通道检测方法的两个单元探测器的输出关系及等效原理示意图。

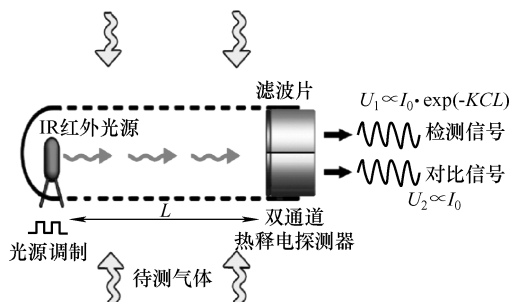


图 4-1 双通道检测方法的输出信号关系及等效原理示意图

由图 4-1 可以清楚地看到，该检测方法的双通道探测器在接收红外光后，两路信号与光强等参数的关系，对于响应探测器是与被测气体浓度直接有关的，而参考探测器则是与被测气体无直接关系的，但它反映了外界环境条件等因素。很好地处理这个量，将对被检测气体测量具有补偿作用，能提高测量的精度和准确性。

气体响应通道 (Act.) 是指用来直接测量气体、与气体浓度敏感的检测通道，它反映气体浓度响应特征波长随气体浓度的变化关系；另一通道是指用来测量未被气体吸收的光强的通道，它与气体浓度变化无关，称为参考通道 (Ref.)，参考通道的引入消除了背景光以及外界环境的干扰影响，提高了探测器的准确性与灵敏度。

对于气体通道输出信号，Act: $U_1 \propto I_0 \cdot \exp(-KCL)$ ；

对于参考通道输出信号，Ref: $U_2 \propto I_0$

由上式可以看出，两路信号都正比例光强，当气室里的甲烷浓度发生改变，气体分子吸收辐射，将引起光强的变化，从而使两路信号的输出发生改变。而从两关系式分析，都有一个共同的参数 I ，也就是说两路信号输出都与当前光强有关，且气体通道还与当前的甲烷浓度有关，而对于一个确定密闭光学的气室内， K 设为吸收系数， L 为气室的长度， K 、 L 都是确定的。从而可以假设两路通道的比例因子分别为 K_1 、 K_2 ，可以得到以下两个关系式：

气体通道输出信号

$$U_1 = K_1 I_0 \exp(-KCL) \quad (4-2)$$

参考通道输出信号

$$U_2 = K_2 I_0 \quad (4-3)$$

在实际的实验过程中，光强很难准确地直接测量。为了消除光强因子的影

响,对以上两式求比值,从而消除了光强因子^[110],用求比值的方法也消除了系统的一些影响,提高了准确性,由此得到如下关系式:

$$U_1/U_2 = \frac{K_1}{K_2} \cdot \exp(-KCL) \quad (4-4)$$

从这个公式中可以求得浓度,即

$$C = -1/KL(\ln U_1 - \ln U_2 + \ln K_2 - \ln K_1) \quad (4-5)$$

对于一个确定的系统, K 、 L 为常数,所以 $-1/KL$ 可以假定为一个常数 Q ,而 K_1 、 K_2 两比例因子只与当前的环境状态有关,可以设 $\ln K_2 - \ln K_1$ 这个值为随环境变化的参数 m ,可以通过标定、以及软件和电路的方法来补偿。

$\ln U_1 - \ln U_2$ 可以通过电路和单片机运算直接求得,可以等效为一个因子 X 。

从而可以简化为

$$C = QX + Qm \quad (4-6)$$

如果处在一个确定的环境条件下,甲烷的浓度可以写成一个直线关系的方程式:

$$Y = kx + b \quad (4-7)$$

这就是通过计算和处理最后得到的一个与浓度相关的一个简单的数学关系式,式中的 x 为与浓度等效的输出信号,是两通道的比值的对数值, Y 为气室内的分子数, k 、 b 为系统比例参数。

由此可以通过上述方法来测量气体的浓度。

选用前述的两个单元探测器:一种具有参考滤波片,另一个具有测量滤波片晶片式热探测器,它是利用甲烷气体对红外光在 $3.31\mu\text{m}$ 波长处具有特定吸收峰这一特性设计的,而参考通道则选用稳定的、没有气体吸收的波长处 $3.91\mu\text{m}$ 波长处的滤光片来实现,参考通道将具有参考和补偿作用,具体的参数在前一章节中滤波片参数已介绍。图4-2描述了双通道气体检测装置原理示意图,它描述了红外LED、探测器及光学关系,同时也说明了探测器双通道的输出关系。

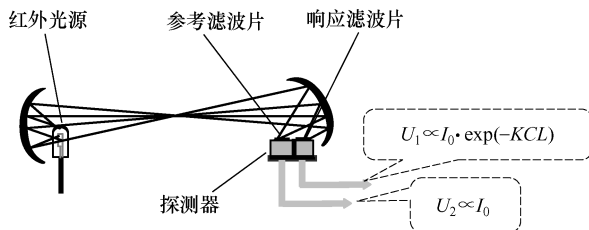


图4-2 双通道气体检测装置原理示意图

根据气体浓度的推算过程,以及双通道双波长检测方法的使用和采取两通道输出信号比值的浓度计算方案,这样消除了来自外界环境的干扰。响应通道输出

信号、参考通道输出信号以及两者之间的比值之间的关系如图 4-3 所示。图 4-3 很好地描述了采用双通道检测方法，并通过求比值计算方法的优点。

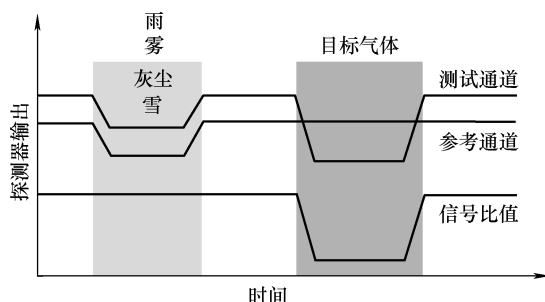


图 4-3 响应通道、参考通道输出信号与信号比值之间的关系

4.2 红外探测光源

辐射能量按照波长分布是红外光源的一个重要性质，它表征了光源的辐射本领^[111]。绝对黑体是最理想的光源，它能完全吸收各种波长的辐射而又以相同的速度发出各种波长的辐射能。因此，选择红外光源时，应该使选择波长范围内的辐射光源尽可能接近黑体^[112]。

红外光源是气体传感检测系统中的重要部件之一，合适的选择将有利于系统功耗的降低、体积的减小以及成本的降低，同时也要保证在检测需要的波谱区域内具有足够的辐射能量分布。

本书的设计中，选择德国的 PerkinElmer Optoelectronics 公司的 IRL715 光源，该红外光源是一种钨丝灯，属于热辐射型光源，最大直径 3.17mm，辐射波长从可见光到 5 μm ，适合于 HC (3~5 μm) 的测量。图 4-4 所示为 IRL715 实物图。

IRL715 红外光源的优点：

- (1) 体积小，输出光谱扩展到中红外区的 5 μm 左右；
- (2) 高可靠性和稳定的输出；
- (3) 短时间常数， $\tau = 290\text{ms}$ ；
- (4) 寿命长，工作在 5V 电源时，可达 40000h。

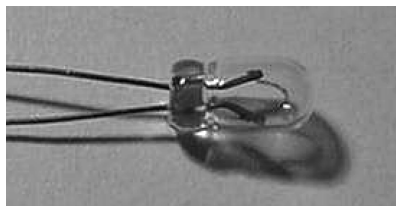


图 4-4 IRL715 实物图

该热辐射源，通过灯丝的温度升高来辐射出光能量^[113]。根据黑体辐射原理，黑体辐射的峰值波长与黑体的温度有关，当温度升高，峰值波长往短波方向变化。因此当热辐射源温度达到 700K 时，峰值波长在 3 μm 左右，从而能保证 3~5 μm 有足够的光能量输出。

图 4-5 所示为 IRL715 的外壳玻璃罩对红外光的透射关系曲线，由于外壳玻璃的影响，截止波长在 5μm 左右。由于窄带滤光片加工工艺的限制，并不是理想的带通，在其他波长处仍有较小的透过率，因此通过外壳玻璃的作用可以滤除 5μm 以上的红外光对传感器的影响，从而提高传感器的精度，也起到阻止外界环境辐射的红外光对传感器的影响。图中的竖线表示选择的测试成分的测试波长和参考光路的波长位置。表 4-1 描述了 IRL715 的机械性能与电学参数。

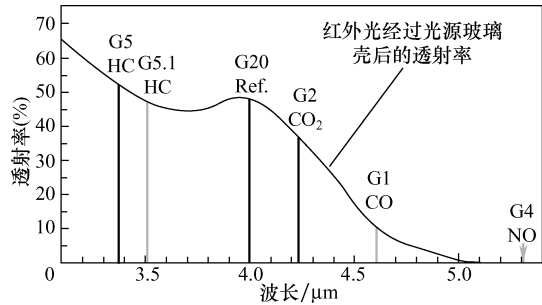


图 4-5 IRL715 参数曲线图

表 4-1 IRL715 的机械性能与电学参数

	参数	大小	偏差	单位	条件
电学参数	电压(<i>U</i>)	5		V	工作电压
	电流(<i>I</i>)	115	± 10%	mA	AQL 0. 4; MIL-STD-105D Table II-A
	功率(<i>P</i>)	0. 575	± 10%	W	$P = UI$
光学参数	辐射强度	0. 15	± 15%	MSCP	平均球面烛光
	时间常数	290		ms	3 ~ 5μm 红外辐射区域测试; 达到 63% 辐射强度的时间值
	理论上寿命	40000		h	AC5V
外壳主要参数	钨丝	C-2R			
	球面直径	3. 17	max.	mm	AQL0. 65, MIL-STD-105D, Table II-A
	长度	6. 35	max.	mm	AQL0. 65, MIL-STD-105D, Table II-A
	灯球面玻璃厚度	0. 3		mm	特征值
机械性能测试	振动试验	9		h	振动频率 10GHz, 10 ~ 500Hz, AQL1. 5, MIL-STD-202E
	冲击试验	5		次	50G, AQL1. 5, MIL-STD-202E
	坠落试验	5		次	50cm, AQL1. 5

该红外辐射光源不同的调制频率下输出的红外辐射能量随频率的变化关系在 $4\mu\text{m}$ 处测试的结果如图 4-6 所示, 该辐射光源在低频段具有大的辐射输出。

从图 4-6 可知, IRL715 在 $4\mu\text{m}$ 处的调制深度随着调制频率的增大而变小, 当调制频率大于 10Hz 时, 调制深度已减少到 10% 以下, 所以对于光源的调制只能在很低的频率内。

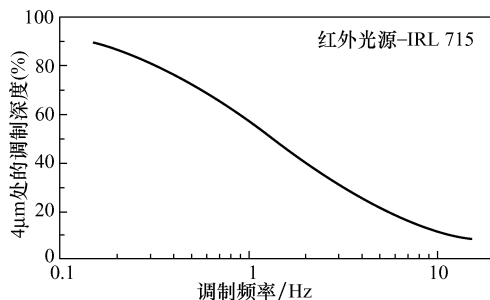


图 4-6 IRL715 的频率调制深度曲线

图 4-7 所示为红外光源在继续亮模式和占空比为 $1:5$ 的调制模式下的 $4\mu\text{m}$ 处的输出辐射光强度的关系图, 从图中可以看出, 在两种模式下的输出强度随着工作时间的增加向两个相反的方向趋势发展。

图 4-8 所示为红外光源在不同工作电压下, 红外光与可见光的强度关系及光源的功耗关系。因此, 根据以上两方面的分析, 红外光源在 5V 工作电压、调制模式下工作, 其输出光强具有很好的效果。

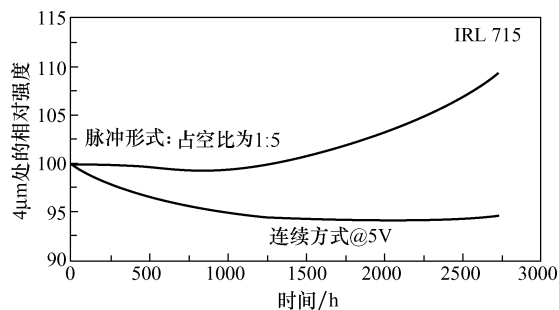


图 4-7 光源在两种模式下的输出强度关系

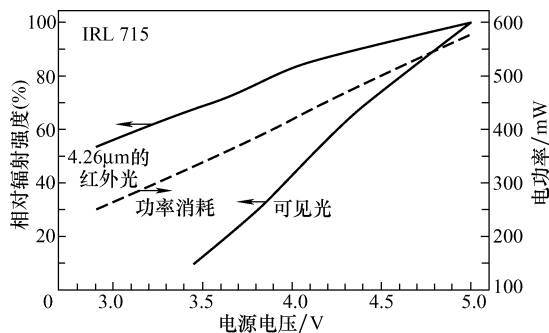


图 4-8 光源在不同的工作电压下的输出强度及功耗关系

4.3 集成式微型光学气室结构设计

光学气室结构的设计将直接关系到检测系统的性能,因此设计一个好的气室结构是非常重要的^[114]。目前大型的机械调制方式的红外分析仪,由于大的功耗和体积,不太适合使用^[115,116]。在本书的设计中,小型的、低功耗的单通道热释电红外探测器以及混合集成型单片机和电调制方式的使用,使整个系统结构紧凑、微型化、便携式等功能。

根据具体分析与试验结果,光路气室的设计需遵循以下原则^[114]:

(1) 气室的结构一般是圆筒形,两端都被密封,只留些气体进入气室内的小孔;

(2) 气室结构的特点是内壁光洁、不吸收红外光、不吸附气体、化学性能特别稳定,因此气室材料选用黄铜镀金、玻璃镀金或铝合金;

(3) 气室内壁的表面粗糙度对仪器的灵敏度影响很大,为了减少反射,还要求气室的轴线与红外线平行;

(4) 气室的内径一般取 20 ~ 30mm,太粗会使测量滞后增大,也增大仪器的质量,太细则削弱了光强,降低仪表的灵敏度。

4.3.1 单一气体传感器气室设计

1. 光路设计

红外传感器光学气室设计的内壁由顶平面、底平面以及弧形侧壁围成,为增加反光性能,其内壁应进行镀金处理。在其顶平面上开有与外界交换气体的小孔,以方便气体进入。光源与探测器被设计放在气室内部,光源发出的光,照射到第一椭球面上并经过顶平面、底平面及第二椭球面反射的光线能够汇聚到光电元件上,而照射到其他部分的光线,只有少数能够到达光电元件上,因此光电元件测量到的光波主要来自于经过第一椭球面、顶平面、底平面及第二椭球面反射的那部分光。当这部分光在照射到光电元件前,都经过五次反射,光波经过的光路长度为这五次光路长度之和:光从光源到第一椭球面的光路、从第一椭球面到顶平面的光路、从顶平面到底平面的光路、从底平面再到顶平面的光路、顶平面到第二椭球面的光路和从第二椭球面到光电元件的光路。其部分光线从光源到达光电元件的光路长度能够保证待测气体充分吸收红外辐射即可,其具体的描述如图 4-9 和图 4-10 所示。因此,用体积较小的气室保证光路的长度,而且体积较小的气室与外界环境进行气体交换时比较简单,同时,较小的气室缩小了整个传感器的体积,便于传感器向微型化发展,并且也便于在气室内部置入信号处理电路。

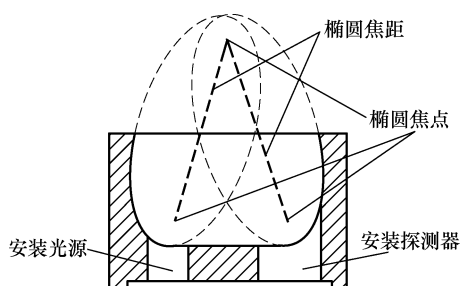


图 4-9 气室光路设计原理图

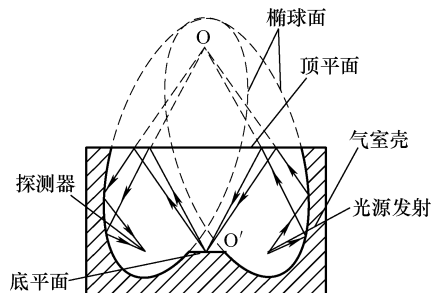


图 4-10 气室结构加工设计图

(利用图 4-9 切面加工内部椭圆球面，
然后加工成本图的结构安装元件)

为了使气体对红外吸收产生的信号具有较好的分辨率，在进行结构设计时，依据实验确定气室长度和粗细，当 KCL 较大时仪表刻度是非线性的，为了实现线性刻度，应使 $KCL \ll 1$ ，在此前提下尽量加长光程，以保证有一定的灵敏度。为汇聚光线，应将气室内壁加工成抛物线，光源和探测器分布于抛物线焦点处。同时，通过系统内置温度传感器监测工作环境温度，用于气体测量数据的温度补偿。

2. 单一气体传感器气室布局

根据第 2 章探讨的模型，单一气体探测装置可以描述如图 4-11 所示，从图中可以看出它主要由三个部分组成：即红外探测器、红外光源、光学气室。而一个检测装置的测量精度和准确度等特性则归功于这几个方面的优化设计程度。由图 4-11 能很清楚地看到探测系统的构成。

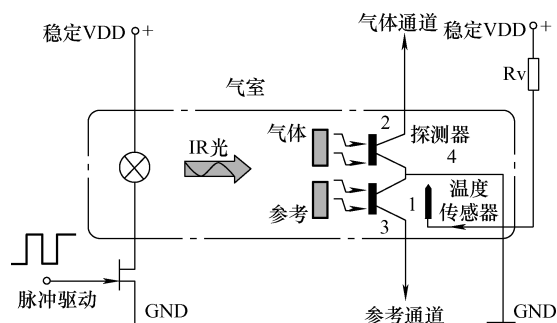


图 4-11 单一气体传感器原理示意图

采用单通道探测器设计的单一气体传感器气室布局如图 4-12a 所示，红外探测器和光源都位于图 4-9 所示的椭圆焦点。气室内壁被镀金，以增强其聚光性能，微型的红外光源被安装在这个气室内的一侧，热释电探测器被安装在另一

侧。利用微集成技术,探测器、光源、滤波片等,都被集成到这个微型的光学气室中,这将使整个系统结构更紧凑,同时也减小可能由于分离气室结构带来的误差。采用双通道探测器设计的单一气体传感器气室布局如图4-12b所示,双通道探测器含有一个测试通道和一个参考通道,热释电探测器位于椭圆焦点。

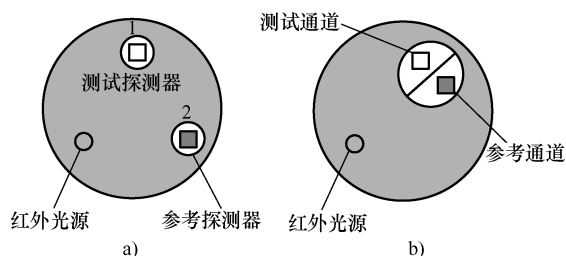


图4-12 单一气体传感器气室布局示意图

a) 采用单通道探测器 b) 采用双通道探测器

4.3.2 双气体传感器气室设计

双气体传感器的光路和单一气体传感器的光路相同,见图4-9。根据红外光谱吸收原理,每种气体都对应自己特有的吸收带和吸收线,滤波片实现了探测器对红外光选择性吸收。在前面的设计中,只局限于对单一气体的检测研究,根据这些原理分析,在已知其他类气体的红外光谱吸收性质时,可以选择相应的滤光片来实现其气体浓度的检测,在探测器的设计加工上,只需要更换其对应的滤光片即可^[117-120]。因此,通过这些方法,大多数的气体都可以通过上述的方法来实现多气体浓度的检测。

通过前述对红外探测的原理分析,以及双波长求比值的方法,通过引入参考探测波长,来消除其光强与外界环境因素的影响,综合这些信息,可以设计实现多气体浓度的检测。其方法是通过增加其相应气体浓度检测相应的红外探测器,并共用其参考探测器来实现多气体的测量,这样也解决现实生活中非单一气体浓度检测的需要。

图4-13所示为一个可以同时检测 CH_4 和 CO_2 气体的双气体传感器的设计原理示意图,它由三个单元探测器组成,各自的滤波片选择不同,安装有特征吸收峰为 $4.26\mu\text{m}$ 滤波片的探测器测试 CO_2 气体,装有特征吸收峰为 $3.31\mu\text{m}$ 滤波片的探测器测试 CH_4 气体,装有特征吸收峰为 $3.91\mu\text{m}$ 滤波片的探测器作为参考通道。

采用单通道探测器设计的双气体传感器气室布局如图4-14a所示。三个探测在传感器气室中以一定的半径呈间隔 120° 均匀分布,红外光源位于圆心处。探测器1和2分别探测一种气体,参考探测器起补偿作用。光路设计见图4-9。

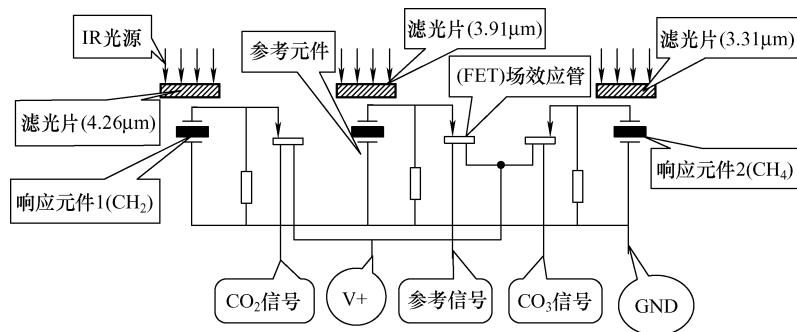
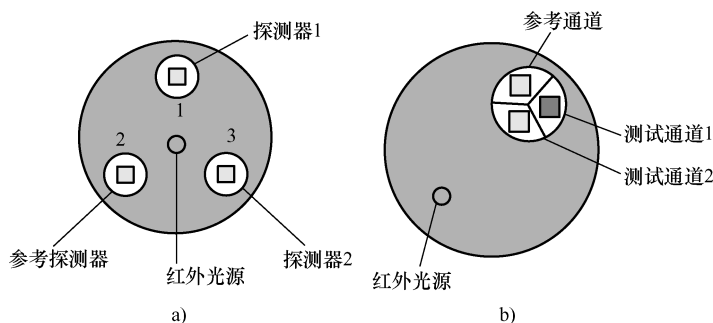
图 4-13 双气体 (CO_2 、 CH_4) 传感器设计原理图

图 4-14 双气体传感器气室布局示意图

a) 采用单通道探测器 b) 采用三通道探测器

图 4-14b 为采用三通道探测器时双气体传感器气室布局示意图，三通道探测器探测器安装有三个不同的滤波片，两个通道起测试作用，一个通道起补偿作用，光路设计见图 4-9。

4.3.3 三气体传感器气室设计

1. 光路设计

三气体传感器光学气室的内壁由顶平面、底平面以及弧形侧壁围成，为增加反光性能，其内壁采取镀金处理。在其顶平面上开有与外界交换气体的小孔，以方便气体进入。光源与探测器被设计在气室内部，光源位于双椭圆的交点，光源发出的光照射到顶平面、并经椭球面反射汇聚到各探测器敏感元件上，而入射到其他部分的光线，只有少数能够到达探测器元件上，因此探测器敏感元件吸收到的光主要来自于经过顶平面、椭球面反射的那部分光。当这部分光照射到敏感元件之前，都经过两次反射，其经过的光路长度为这两次光路长度之和：光从光源到顶平面的光路、从顶平面到椭球面的光路和从椭球面到探测器敏感元件的

光路^[114]。

三气体传感器的气室光路设计原理图如图 4-15 所示, 光路设计中, 红外光源位于双椭圆的公共交点处, 双椭圆的公共焦点 O 和公共交点 O' 的连线满足严格的几何关系: 直线 OO' 垂直于传感器的顶平面。

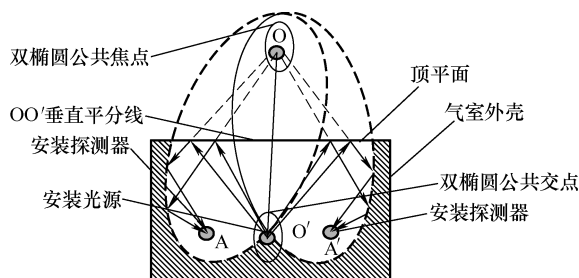


图 4-15 三气体传感器气室光路设计原理图

2. 三气体传感器气室布局

采用单通道探测器时三气体传感器气室布局如图 4-16a 所示。四个探测在传感器气室中以一定的半径呈间隔 90° 均匀分布, 红外光源位于圆心处。探测器 1、2、3 分别探测一种气体, 参考探测器 4 起补偿作用。光路设计见图 4-15。

图 4-16b 所示为采用四通道探测器时三气体传感器气室布局示意图, 四通道探测器安装有四个不同的滤波片, 三个通道起测试作用, 一个通道起补偿作用。

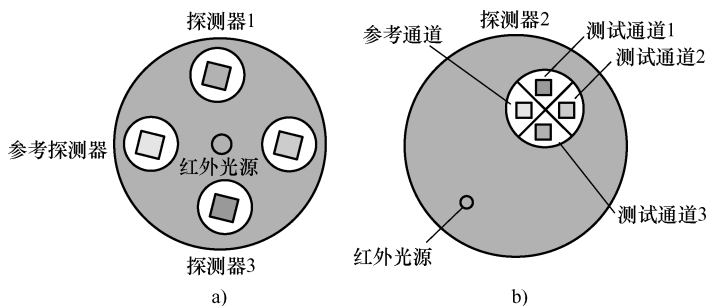


图 4-16 三气体传感器气室布局示意图

a) 采用单通道探测器 b) 采用双通道探测器

4.3.4 光学气室尺寸确定

1. 光学气室内直径的确定

根据上述光路气室结构设计, 探测器与光源均在同平面内, 红外气室内直径的尺寸理论上是越小越好, 因为内直径越小, 红外光损失就越小, 并且传感器的响应时间就越短。因此红外气室内直径的尺寸在满足红外光源、热释电探测器封

装尺寸的前提下应该做到最小。

2. 光学气室长度的确定

气室越长甲烷气体对红外光的吸收越充分。同时红外气室的长度还需要根据待测气体的种类、传感器测量范围、传感器的灵敏度和分辨率等决定。综合考虑红外气室的集成化、便携性以及红外光损耗等方面的因素，气室长度不宜太长，所在能满足传感器性能的前提下应该做到最短^[112]。

本书的设计中红外瓦斯传感器需要分辨出 100×10^{-6} 浓度的甲烷，即该传感器需能检测到体积浓度为 0.01% 的甲烷气体。表 4-2 所示为在正常环境下，红外气室内径为 10mm 不同气室长度对 0.01% 浓度甲烷气体检测数据。

表 4-2 不同长度气室性能测试（单气体检测）

气室长度/mm	响应时间/s	待测甲烷浓度(%)	实测甲烷浓度(%)
30	—	0.01%	—
70	21	0.01%	0.01%
120	23s	0.01%	0.01%

气室长度若是太短则其分辨率不能达到目标要求，检测不出此时的甲烷浓度；传感器的响应时间会随着气室长度的增大而变长，由 4-2 表可以看出，当气室长度取 70 ~ 120mm 范围时能达到分辨率和响应时间的均衡。同时气室各部分间采用可拆的结构：红外光源罩、气室中空、探测器底座各部分间通过螺钉来连接，根据检测要求的不同可以更换不同长度的气室中空，大大节省了成本并且做实验时因为只需更换气室中空，而光源和探测器并未变换实验误差也会更小。

4.3.5 光学气室镀膜

红外光平行光束在气室内传播时，会有部分红外光会在气室内发生反射和折射，为了减小由折射带来的红外光能损失，需要在气室内壁上镀膜，用于增强红外光反射。制作气室的时候选择金属膜来增强气室对红外光的反射，因为金属膜不但具有高红外光反射率，而且金属膜还具有制备工艺成熟、镀膜成功率高、成本低等优点。金属中的铝、银、金在红外区有非常高的反射率^[113]。

由图 4-17 所示的金属反射率曲线图可以看出铝在整个红外光区内都具有非常高的反射率。铝材料来源丰富价格便宜，从节约成本方面考虑很适合作为镀膜气室，但是铝的化学性质十分不稳定，

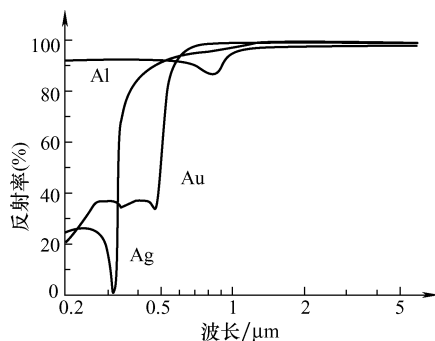


图 4-17 金属反射率曲线图

铝膜表面在大气中会和氧气发生反应生成氧化铝薄膜,生成的氧化铝薄膜会降低气室内壁的反射率、平滑度以及粗糙度。银在中红外光区有很高的反射率,并且银的化学性质相对来说比较稳定,但是瓦斯气体的成分主要是甲烷其中还会混有少量的硫化氢气体,银遇到硫化氢气体会生成黑色的硫化银,硫化银会降低银膜的附着力和反射率。金在中红外区有着较高的反射率,并且金的化学性质十分的稳定,暴露在任何气体中都不会被污染,所以选择金进行镀膜,气室内壁的粗糙度不小于0.5mm。红外光学气室样品图如图4-18所示。



图4-18 红外光学气室样品图

4.4 红外光学气体传感器的集成封装设计

为了减小分离方式可能带来的一些误差,可以将探测器、光源、过滤网等集成于某一微型光学气室内,对使用红外探测器会更加方便可靠^[121,122]。以下部分内容以单一气体传感器集成为例进行设计讲解。

根据红外吸收原理分析,采用双波长检测技术,选用滤波片分别为 (3310 ± 90) nm 和 (3910 ± 60) nm 的两个单元单波长的探测器,一个宽带红外光源,一个电路板,一个金属网,都被集成封装在一个镀金的气室内,从而构成一个红外光学原理的双波长气体传感器,图4-19所示为单气体传感器设计原理图。一个多孔、镀金的金属板和一个金属网都被成串安装在传感器的顶部,这样能有利于气体自扩散进入气室内部,并且消除外界环境的干扰影响,也能使传感器防潮、防水等。从图4-20所示的气体传感器的集成结构示意图中可以看出气体通过自扩散方式透过一个金属网,然后经过一个带有均布的通气孔的镀金反射板进入气室内部,其孔的分布关系也在图中被描述。为了防尘防潮,传感器包含外壳,壳体内部置入了一层过滤膜,以过滤膜为界线,外壳一侧具有用于与外界交换气体的小孔,另一侧封闭,将气室包围在外壳内。过滤膜为疏水性微孔过滤膜,其微孔直径的范围为 $0.2 \sim 3 \mu\text{m}$ 。

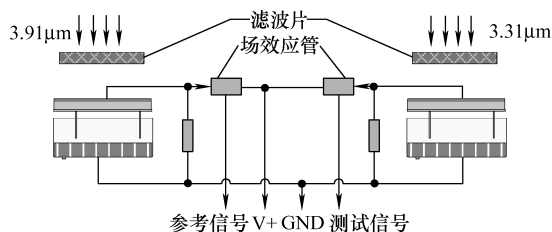


图 4-19 单气体传感器设计原理图

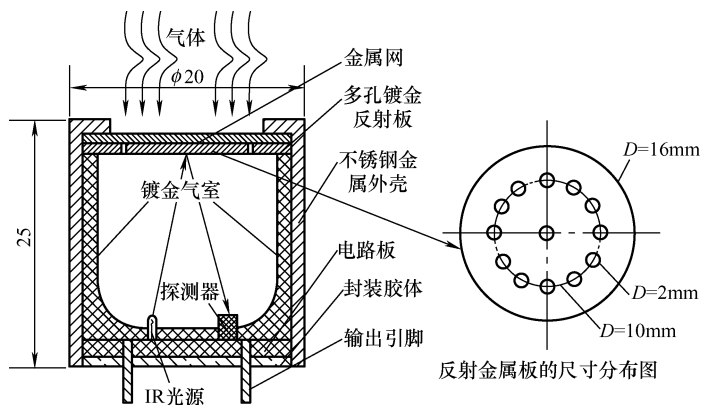


图 4-20 气体传感器的集成结构示意图

传感器外部壳体采用不锈钢金属，图 4-20 描述了它的集成结构。两个探测器、一个红外光源都被一个电路板连接安装在气室内部。

单气体检测红外光学传感器的集成组装示意图如图 4-21 所示。①图中的电

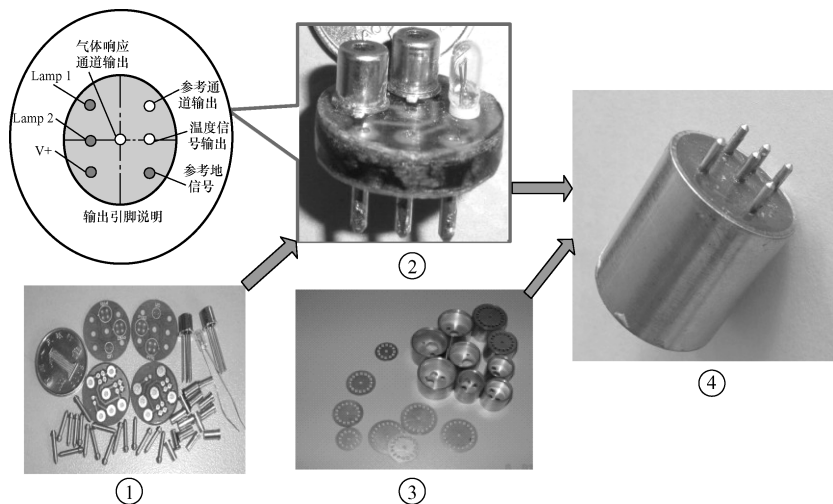


图 4-21 单气体检测红外光学传感器的组装示意图

路板、输出引脚、探测器和光源按一定的顺序组装成②图的结构，③图中的多孔镀金反射板、气室外壳与②图中的结构按照图 4-20 所示组装，最后得到④图的传感器成品。

4.5 本章小结

本章主要探讨了基于晶体薄片式探测器的红外气体传感器的设计方法，重点分析了各重要部件的设计方法及微集成技术，使设计系统向微型化、微功耗、微噪声，三微技术方向发展提供了有利的条件。其具体内容主要包括：

(1) 讨论了双通道检测方法及优点，并依据此方法，阐述了双波长单气体传感器的各部分组成要素：两个单波长探测器、光源、镀金气室、输出前置电路等，对各要素的设计与选取原则作了具体的总结与论述。

(2) 探讨与分析了集成气体传感器气室结构及光路关系，提出了一种折叠式光路反射式的圆筒气室与光路结构，设计了高为 25cm、直径为 20cm 的圆筒形镀金气室结构，并对单气体、双气体、三气体气室结构作了详细的分析与讨论。

(3) 通过从单气体甲烷检测技术的研究，分析了探测器输出信号与气体浓度之间的关系，阐述了其他类似结构的气体的监测，主要考虑滤光片的选取，同时也从双波长检测理论的角度出发，阐述了从单气体到多气体的检测方法，只需要增加被测气体的响应探测器即可，其参考探测器可以共用的设计原则。

第5章 红外光学气体传感检测系统的设计与实现

前面的章节已经对红外传感器的关键技术作了全面深入的研究。在此基础上，本章将以甲烷（CH₄）系统气体为检测的目标气体，利用前文设计的红外传感器，进行单一气体检测传感器-微光学甲烷红外传感检测系统的设计讲解。

5.1 传感器检测系统设计

根据前面的章节，用一个合理的检测设备去检测输出信号，输出信号需要被前置处理和放大，然后经 A-D 转换、信号处理，最终由单片机判断与计算。为了实现便携式、微型化的性能，采用高度集成的混合型单片机，设计了如图 5-1 所示的检测系统。

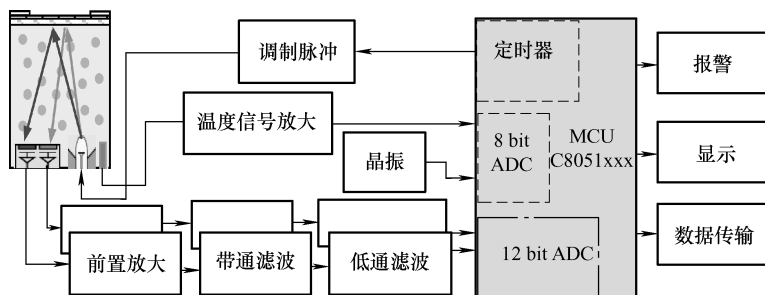


图 5-1 红外光学气体检测系统设计框图

该检测系统主要包括红外气体传感器、信号处理电路、光源调制电路、微处理单元及外部数据传输与报警装置。其核心部件是红外气体传感器；信号处理电路主要是红外传感器的微弱信号检测，对于红外探测器感应其气体浓度的变化，输出其微弱的信号，那么合理的信号检测装置是传感器信号提取设计的关键，探测器输出信号与气体浓度之间的关系将在下一章详细分析；微处理单元主要完成各类计算与判断及控制等功能，是气体传感系统的智能核心部件。

图 5-2 所示为设计过程中开发研究的气体检测传感器模块，该模块可以方便使用，同时也可以更换敏感探测头来实现其它气体的测试用，根据不同的检测应用需求更换软件程序即可。

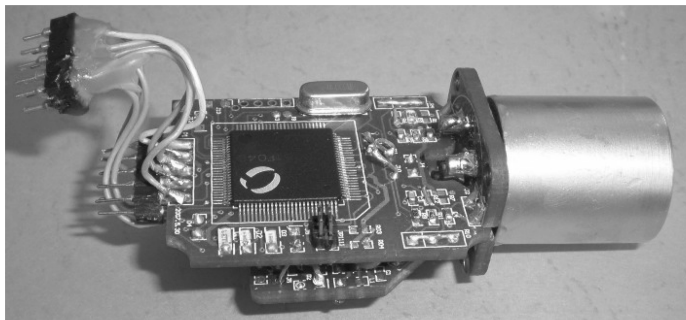


图 5-2 红外光学气体检测传感器模块

5.2 微弱信号检测方法

微弱信号检测的目的是从强噪声中提取有用信号，或用一些新技术和新方法来提高检测系统输出信号的信噪比。根据信号的特征进行分析，选取合适的微弱信号检测方法是解决问题的前提。

根据朗伯-比尔定律可以得出

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp(-\alpha_\lambda CL) \quad (5-1)$$

即

$$C = \frac{1}{\alpha_\lambda L} \cdot \ln(I_0/I) \quad (5-2)$$

式中 $I(\lambda)$ ——经被测气体吸收后的出射光强。

由此可以通过测量气室输出光强，就可以测出待测气体的浓度。

对于这个问题，根据朗伯-比尔定律，考虑一下光强变化量与浓度变化量的关系，对式 (5-1) 求导得

$$\frac{\partial I}{\partial C} = -\alpha_\lambda L I_0 e^{-\alpha_\lambda CL} \quad (5-3)$$

$$\frac{\partial I}{\partial C} = -\alpha_\lambda L I \quad (5-4)$$

$$\Delta I = -\alpha_\lambda L I \Delta C \quad (5-5)$$

$$\frac{\Delta I}{I} = \alpha_\lambda L \Delta C \quad (5-6)$$

在一般情况下， $\Delta I/I$ 在 10^{-5} 数量级，这个变换率太小，在检测中被噪声信号掩盖，常规的诸如检波或解调的检测方案是不可行的，用这些方法不能大幅度的改善信噪比，不能检测出隐含在噪声中的有用信号。对于这个问题，可选方案有三种：锁定放大器（Lock-in-Amplifier）、同步累加器（Boxcar）、选频加窄带通滤波器的方法，这三种方法都能达到很高的检测指标。由于热释电红外探测器的信号调制频率选择在了几 Hz，最终选择了选频加窄带通滤波器的信号处理方法。

5.2.1 选频加窄带通滤波器的方法

对于集成光路气室、探测器、LED 为一体的热电探测器，采用电调制方式，由于受响应时间的限制，不适宜于高频调制，只适宜于低频 3Hz 左右的脉冲调制。红外 LED 被 3Hz 的脉冲电流源驱动，根据分析信号的特征，最终采用了如图 5-3 所示的信号调理电路，该电路只利用高精度、低噪声的运放，以及选取精度较高的电容、电阻就实现了对探测器输出的微弱信号检测，实际它是一个具有高增益和选频功能的放大电路，只对某一窄带频率范围内具有最佳的放大性能，这个带宽可以窄到小于 2Hz。

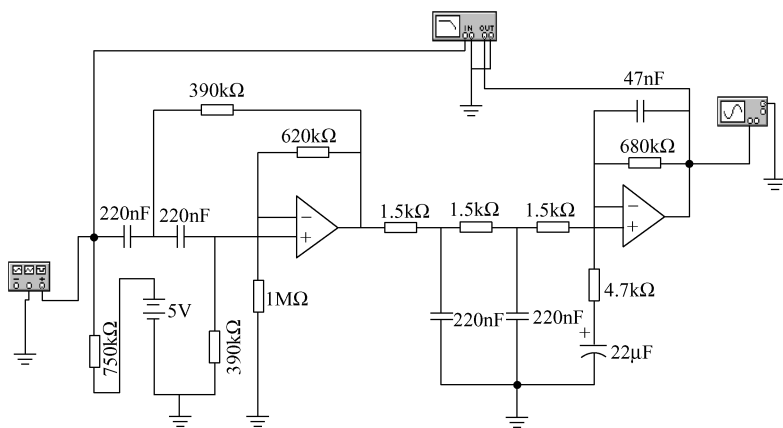


图 5-3 信号调理电路仿真图

电路的幅频特性如图 5-4 所示，从这个图中可以明显地看出该电路的设计具有很好的选择放大性能，具有选频放大功能，对于 3 ~ 5Hz 内具有较好的放大性能，3Hz、4Hz 处最佳，其仿真电路如图 5-3 所示。

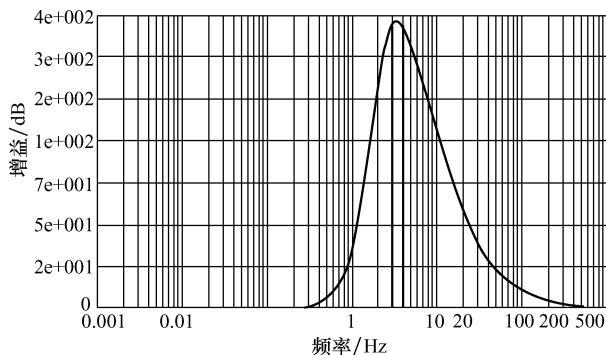


图 5-4 电路的幅频特性

由图 5-4 可以很清楚地看到该电路在 3~4Hz 内增益最大, 到 10Hz 处已经衰减了好几倍, 500Hz 处以上已经衰减到几乎为零, 所以该电路不仅对被选择的某一频率范围内的信号具有放大功能, 而且对高频信号具有滤波功能, 所以该电路同时具有很好的消除噪声功能。

图 5-5 所示为该电路在同一输入 1mV 的情况下, 通过改变不同的输入频率, 来观测不同的输出情况, 这也很好地验证了电路的良好的选频放大性能。

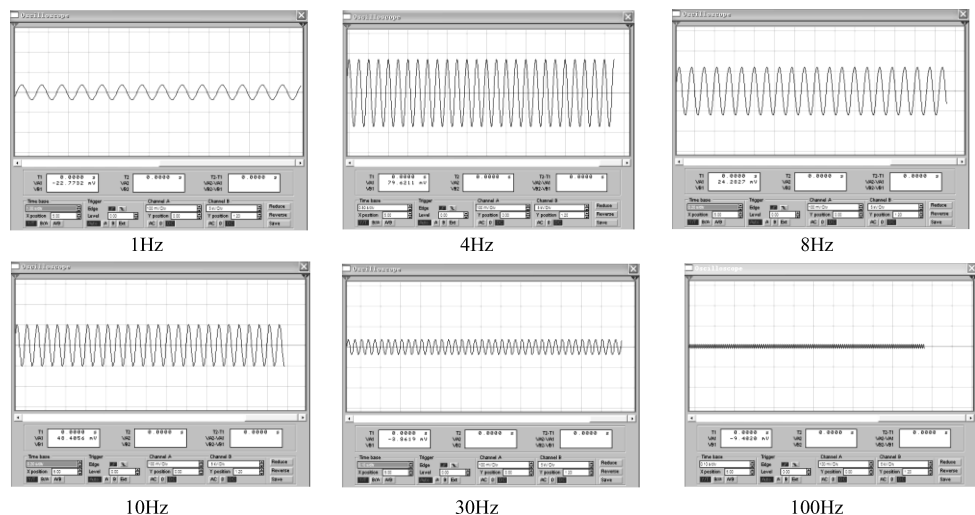


图 5-5 不同调制频率下探测器的输出信号情况

5.2.2 系统的抗干扰措施

任何一个电路在工作中都可能受到各种外部干扰, 它们可能来自电源、空间电磁或地线的一些干扰, 而对于在微弱信号的检测技术中, 这些干扰处理的好坏将直接关系到所设计的微弱检测方法的效果, 这些干扰将严重影响了电路的检测性能, 因此很有必要采取一些措施, 具体措施如下:

(1) 电路板合理分区强、弱信号以及数字、模拟信号。尽可能把干扰源(如电机, 继电器)与敏感元件(如单片机)远离。

(2) 用地线把数字区与模拟区隔离, 数字地与模拟地要分离, 最后在一点接于电源地。A/D、D/A 芯片布线也以此为原则, 厂家分配 A/D、D/A 芯片引脚排列时已考虑此要求。处理好接地线, 在印制电路板上, 电源线和地线最重要。克服电磁干扰, 最主要的手段就是实行外壳屏蔽接地。

(3) 根据印制电路板电流的大小, 尽量加粗电源线宽度, 减少环路电阻。同时, 使电源线、地线的走向和数据传递的方向一致。电源线和地线最好分别设计在不同的版面上, 以防杂物引起短路。

(4) 印制电路板尽量使用 45°折线而不用 90°折线布线以减小高频信号对外的发射与耦合。

5.3 红外传感检测系统电路设计

5.3.1 电源模块电路

系统采用 +5V 电源供电，而对于微处理单元则采用 +3.3V 供电，设计中选用美信公司的恒压芯片 MAX1658，实现 5V 转 3.3V 的过程，其连接电路图如图 5-6 所示。

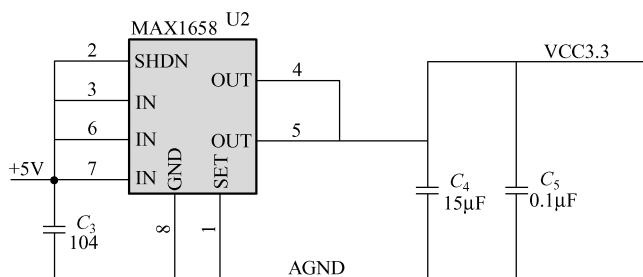


图 5-6 电源模块电路设计

5.3.2 微处理单元电路

1. 微处理单元的选择

为了减小系统功耗和体积，围绕测试仪器设计的三大原则：集成化、微型化、微功耗，设计时选用了 Silicon Laboratories 公司的高集成度的混合集成芯片 C8051F040 单片机，C8051F040 单片机是 C8051F 系列单片机中功能较为齐全、构架较经典的最具有代表性的一款单片机。该款单片机采用流水线处理技术，不再区分时钟周期和机器周期，能在执行指令期间预处理下一条指令，提高了指令执行效率。它具有内部集成 A-D 转换器、集成 CAN2.0 控制器等功能，是一种混合型高集成度芯片，它能够完成多路数据的采集、判断处理，以及数据的传输等功能，如此使整个系统由一个单片机就控制起来了，这样使整个仪器的体积和功耗达到了微型化，功耗也大大降低了。C8051F040 单片机采用 Flash ROM 技术，集成 JTAG，支持在线编程。该款单片机具有诸多优点和优越性，是测控系统设计的首选单片机。

2. C8051F040 单片机在本设计中的功能应用

(1) 方波输出驱动红外光源。热释电红外探测器的信号输出需要红外光源的调制才能得到。通过上面的分析可知，红外光源调制的原始驱动是由单片机供给的。单片机正常工作时输出一个频率为 3Hz 的方波来驱动红外光源。

(2) 数据采集 A-D 转换器的应用。热释电红外探测器将包含浓度信息的模拟信号输入单片机, 这其中包括两路信号: 探测器参考通道信号、探测器对比通道信号, 这两路信号经过 A-D 转换器调理后, 信号的幅度满足单片机的输入范围。随后单片机对得到的数字信号进行计算和处理, 将最终计算的浓度值通过数码管显示出来。

对于经过信号的处理、放大提取以后, 得到与检测气体浓度有关的有用信号: 参考通道信号、气体通道信号、温度信号等。这几路信号经过调理以后, 信号幅度范围都在 $0 \sim 3.3\text{V}$, 满足单片机的输入信号范围, 几路信号接单片机的单断输入通道, 进 12 位 A-D 转换器。选择的单片机的内置 A-D 转换器为 12 位的, 各输入通道通过软件设计, 进行开关配置, 实现多路数据 A-D 的采集通道切换功能。

(3) 多路数据采集时模拟多路开关的应用。模拟多路器可以从 4 个外部模拟输入引脚 (AIN0.0 ~ AIN0.3)、P3 口引脚 (可以被配置为模拟输入引脚)、高压差分放大器或片内温度传感器中选择去 ADC 的模拟信号。可以将 AMUX 输入对编程为工作在差分或单端方式。根据需要, 对每个通道可选择最佳的测量技术, 甚至可以在测量过程中改变方式。在系统复位后 AMUX 的默认方式为单端输入。有 3 个与 AMUX 相关的寄存器: 通道选择寄存器 AMX0SL、配置寄存器 AMX0CF 和端口引脚选择寄存器 AMX0PRT。PGA 对 AMUX 输出信号的放大倍数由 ADC0 配置寄存器 ADC0CF 中的 AMP0GN2 ~ 0 确定。PGA 增益可以用软件编程为 0.5、1、2、4、8 或 16, 复位后的默认增益为 1。

对微红外传感检测器的多路信号可以通过模拟多路选择器来控制、选择数据采集的时序关系, 这些都可以通过软件的设计来操作, 所以使用方便灵活。

(4) 其他功能如下:

1) 数码显示模块的驱动: 完成浓度计算后, 通过驱动数码管来达到显示浓度值的目的;

2) 声光报警模块: 当甲烷的浓度超过报警阈值时, 通过中断程序启动 LED 发光二极管和蜂鸣器进行声光报警。

3) JTAG 串行接口: C8051F040 单片机提供了 JTAG 串行接口, 通过该接口可与片内调试支持电路通信。该调试系统支持观察和修改存储器和寄存器。

5.3.3 红外光源驱动及稳流电路

由于敏感器件输出的信号很微弱, 而在此过程中噪声干扰较大, 要从噪声中提取有用的信号是一个关键。为了便于提取有用的信号, 需要给被测量赋予一个特定的值, 这也就是说对光源的驱动, 需要进行调制。

热释电红外探测器只会对交变的热红外辐射有响应, 所以要对 IRL715 红外

光源进行调制。由第四章的内容可以知道, IRL715 红外光源的调制深度会随着调制频率的增大而变小, 当调制频率为 10Hz 的时候调制深度几乎截止, 后经过多次试验发现当光源的调制频率为 3Hz 时探测器的信号输出最大, 所以将红外光源的调制频率定为 3Hz。为了避免红外光源调制给后续探测器输出带来的干扰, 采用光耦开关对电路隔离。整个电路采用锂电池供电, 在供电过程中为了防止电池供电不稳定而导致红外光源功率变化, 采用 IRF9410 对电路进行稳流。

本次使用的 LED 光源, 根据对光源的工作特性分析, 光源驱动电路应该满足下列基本技术要求:

(1) 必须具有适当的功率输出, 太小了, 系统无法起振; 太大了, 光源就会工作不正常。

(2) 要保证光源输出的稳定性, 使用恒流源驱动。

(3) 由于 LED 调制的影响, 会给探测器信号的输出带了地线上的干扰, 应采取电源隔离措施。

(4) 为保证 LED 使用寿命, 采取适当的 LED 过电流保护。根据需要要求 LED 的电流在一定范围内可调, 电路设计成一个电子开关的形式, 为了消除电源之间的干扰, 并采用光耦隔离技术, 设计的电路图如图 5-7 所示。

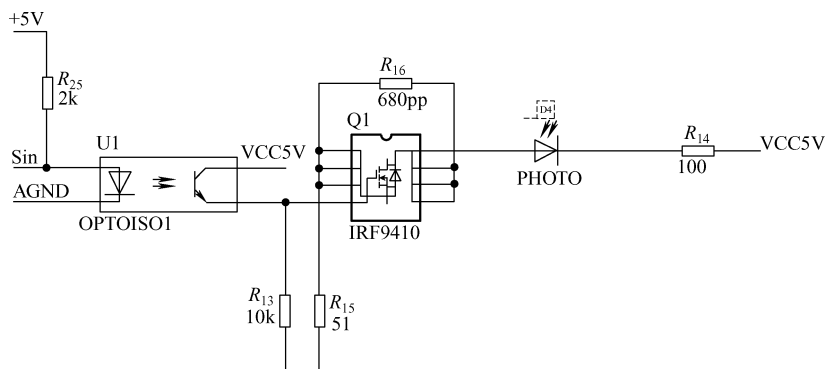


图 5-7 红外光源驱动及稳流电路设计

光耦合器的启动靠振荡源产生的脉冲信号进行驱动, 光耦合器的另一端则启动 CMOS 晶体管 IRF9410, R_{14} 为限流电阻。

5.3.4 数码显示驱动电路

为了直观地反映传感器所测的当前气体浓度, 采用数码管显示的方式, 这也是一般检测设备常用的方式。

对于数码显示驱动芯片的选择,常用的专用数码管显示电路有 8279 和 MAX7219,在使用性能上,后者相对使用方便灵活,连线简单,不占用数据存储单元空间,在本书的设计中,主要选用了这种数码管进行设计。

MAX7219 是美国 MAXIM 公司生产的串行输入/输出共阴极显示驱动器,该芯片可直接驱动最多 8 位 7 段数字 LED 显示或 64 个 LED 和条形图显示器。与微处理器的接口非常简单,仅用 3 个引脚与微处理器相连接,即可实现最高 10MHz 串行口。MAX7219 的位选方式独具特色,它允许用户选择译码选位,而且每个显示位都能个别寻址和刷新,而不需要重写其他的显示位,这使得软件编程十分简单而且灵活。另外,它具有数字和模拟亮度控制以及 MOTOROLA SPI, QSPI 及 NATIONAL MICROWIRE 串行接口相兼容等特点。图 5-8 所示 MAX7219 封装图。

MAX7219 芯片采用 24 脚 DIP 和 SO 封装,工作电压为 4.0 ~ 5.5V,最大功耗为 1.1W。

基本工作原理及使用方法:

MAX7219 与 51 系列单片机连接采用三线串行接口,典型电路如图 5-9 所示。

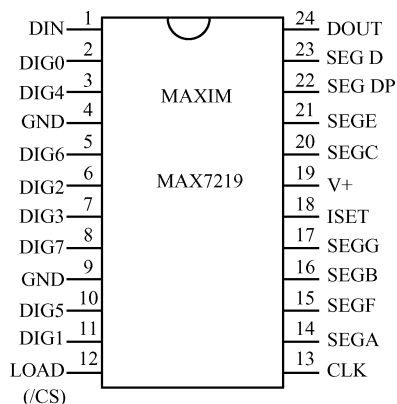


图 5-8 MAX7219 封装图

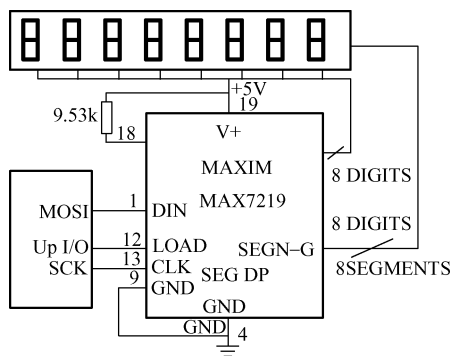


图 5-9 MAX7219 典型应用电路

图 5-9 中 Up 为微处理器,特指 51 系列单片机,8DIGITS 为位码,8SEGMENT 为段码,对于 MAX7219,串行数据以 16 位数据包的形式从 DIN 脚串行输入,在 CLK 的每一个上升沿一位一位地送入芯片内部 16 位移位寄存器,而不管 LOAD 脚的状态如何,LOAD 脚必须在第 16 个 CLK 上升沿出现的同时或之后,但在下一个 CLK 上升沿之前变为高电平,否则移入的数据将丢失。

操作者只需要编程发送 16 位数据包,就能简单地操作 LED 的位选以及段选,设置和改变 MAX7219 的工作模式,16 位数据包的数据格式如下:

D15 ~ D12: 无关位, 通常全取 1。

MAX7219 通过 D11 ~ D8, 4 位地址位移码, 可寻址 14 个内部寄存器, 分别是 8 个 LED 显示位寄存器, 5 个控制寄存器和一个空操作寄存器。LED 显示寄存器由内部 8×8 静态 RAM 构成, 操作者可直接对位寄存器进行个别寻址, 以刷新和保存数据, 只要 V_{+} 超过 2V (一般为 +5V)。

控制寄存器包括移码模式，显示亮度调节，扫描限制（选择扫描位数），关断和显示测试寄存器。

显示模块采用四位七段数字 LED 显示器, 选用 MAX7219 作为驱动控制芯片。MAX7219 与显示模块的连接电路原理图如图 5-10 所示。

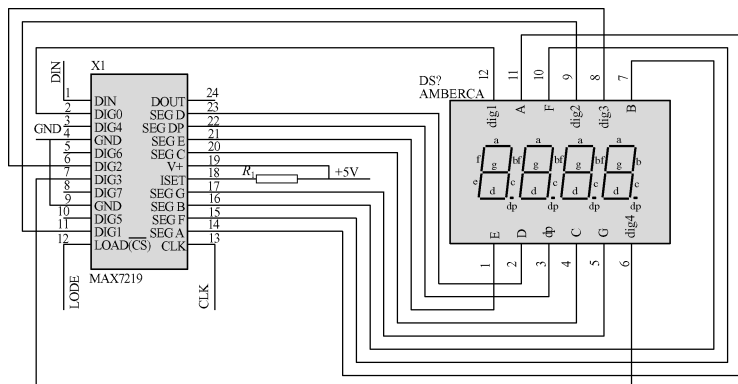


图 5-10 MAX7219 驱动的显示模块的连接电路原理图

通过单片机程序控制,判断是否报警,即单片机某一引输出脚高低电平,通过外部上拉电阻来控制晶体管驱动声、光等报警设备。

如有需要还可以通过单片机控制外部按键，通过外部按钮设计报警点以及零位设计等功能。

5.3.5 信号调理电路

热释电信号经过前置放大电路的一次放大和转换后也只有几十毫伏,并且和各种噪声信号夹杂在一起,难以测量和进行处理,需要进一步对该信号进行的放大和滤波。图 5-11 所示为信号调理电路的原理图。

信号调理电路以 TI 公司的 LM358 双路精密运算放大器为核心, 可以对信号进行放大和滤波的处理。该信号调理电路是一个带通滤波放大电路, 高通截止频

率为 $f_1 = 1/2\pi R_2 C_1$ ；低通截止频率为 $f_2 = 1/2\pi R_3 C_2$ 。

放大电路输入端 Active 为从前置放大电路得到的热释电电压信号。电容 C1 可以滤去热释电信号中的直流电压。通过调整滑动变阻器 R5 的阻值可以改变放大器增益，只需要改变 R5 的值可以选择合适的放大倍数，放大器放大倍数由式 (5-7) 表示。利用仿真软件 Tina-TI 仿真出信号调理电路幅频特性曲线，从图 5-11 中可以看出，该电路对 3~4Hz 的信号具有很好的选择放大功能。

$$A_v = 1 + \frac{R_{bc} + R_6}{R_{ab} + R_1} \quad (5-7)$$

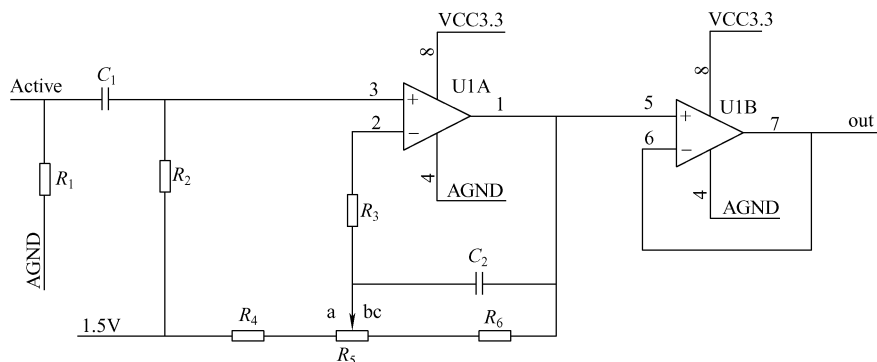


图 5-11 信号调理电路原理图

5.4 数据传输方式

目前的大多数气体检测设备一般都只具有显示或只具备报警点的设置功能，而没有传感器的信号数据的传输，这种检测设备就具有一定的局限性，不适用于远距离以及统一管理，通常在使用过程中受到许多限制。本节主要介绍红外传感检测设备的数据传输方式的设计，主要针对 CAN 总线的数据传输方式以及适合于移动控件的无线数据传输方式。

为保证安全生产，必须结合实际需要，有效地采用无线和有线数据传输方式的有效结合，以及现代的先进的通信方式的应用，才能够保证安全生产的实际需要。

5.4.1 CAN 总线的数据传输方式

CAN，全称为“Controller Area Network”，即控制器局域网，是国际上应用最广泛的现场总线之一^[118]。最初，CAN 被设计作为汽车环境中的微控制器通讯，在车载各电子控制装置 ECU 之间交换信息，形成汽车电子控制网络。例如

发动机管理系统、变速箱控制器、仪表装备、电子主干系统中，均嵌入 CAN 控制装置。

利用 CAN 总线结构简单、连接方便、数据可靠性高、通信实时性强、节点设置不受限制、通信介质无特殊要求以及易实现多主结构的特点，将生产、运输、环境检测等各个环节构成一个有机的监控和数据传输（Supervisory Control and Data Acquisition, SCADA）网络，并在调度中心实现集中监控，这样大大地简化了控制系统的过程，满足了工业生产工作的需要，也为安全保障更进一步提高了可靠性。

5.4.2 射频识别技术与无线数据传输方式

1. 概述

目前随着科学技术的发展以及人们安全意识的增强，许多先进技术都应用在生产中，基于射频识别（Radio Frequency Identification Technology, RFID）技术以及无线网络通信技术在生产中得到新的应用，弥补了以前的技术上的一些不足之处。

在基于射频识别技术设计的生产安全智能化监控系统中，系统必须具备可以实时检测有害气体的浓度，对携带射频识别的工作人员和重要设备进行自动位置检测、身份识别和信息管理的功能。系统使用总线型拓扑结构的网络进行数据的采集和传送，并利用监管中心的远端 PC 实现显示及存储等功能，适用于各类环境下的生产安全管理。

射频识别技术是一种非接触式的自动识别技术，通过射频信号自动识别目标对象并获取相关数据，识别工作无需人工干预，可工作于各种恶劣环境。短距离射频产品不怕油渍、灰尘污染等恶劣的环境，可以替代条码，例如用在工厂的流水线上跟踪物体。长距射频产品多用于交通上，识别距离可达几十米。

所以对于我们设计的红外传感检测系统来说，也必须满足具备这种无线数据传输方式功能，能把所检测到的浓度信号及时准确地传输到接收设备。在本设计的检测单片机集中控制系统中，利用单片机控制无线数传模块 STR-G18，模拟现场对传感器数据进行无线传输方式实验。通过无线的方式进行信号的远程传输，简单灵活，传输可靠，可满足远距离监测和数据采集系统的需要。

2. RFID 系统工作原理

典型的 RFID 系统包括可编程数据的电子标签，读写器以及处理数据的远端计算机三个部分。电子标签也就是射频卡，具有智能读写及加密通信的能力。读写器由无线收发模块、控制模块和接口电路组成，通过调制的 RF 通道向标签发出请求信号，标签回答识别信息，然后读写器把信号送到计算机或者其他数据处理设备。

在实际应用中,电子标签附着在待识别物体的表面,其中保存有约定格式的电子数据。读写器通过天线发送出一定频率的射频信号,当标签进入该磁场时产生感应电流,同时利用此能量发送出自身编码等信息,读写器读取信息并解码后传送到主机并进行相关处理,从而达到自动识别物体的目的。

RFID 系统最大的特点就是非接触识别,因此可以同时识别多个电子标签及高速运动的标签。它以无线方式通信,无需外露电触点,电子标签的芯片按不同的应用要求封装,可以抵抗恶劣环境。

在生产安全检测设计中,一般都采用广播发射式射频识别系统。监控点分为两种形式:固定监控点和移动监控点。根据 RFID 的工作原理,固定监控点上的 RFID 相当于只收不发的读写器,移动监控点上的 RFID 相当于电子标签。

3. 无线传输方式的具体设计

设计中使用的射频芯片为 Chipcom 公司的 CC1000,具有单片 RF 收发特点。收发分开设计的 CC1000 具有抗干扰能力强、通信速率高、体积小、功耗低、性能稳定、性能价格比高等优点。考虑到成本等方面的问题,设计时 RFID 采用的工作频率为 433MHz,经过试验测试,证明在传输距离及数据可靠性等方面,可以达到井下系统的功能要求。图 5-12 所示为 CC1000 的典型应用电路图。

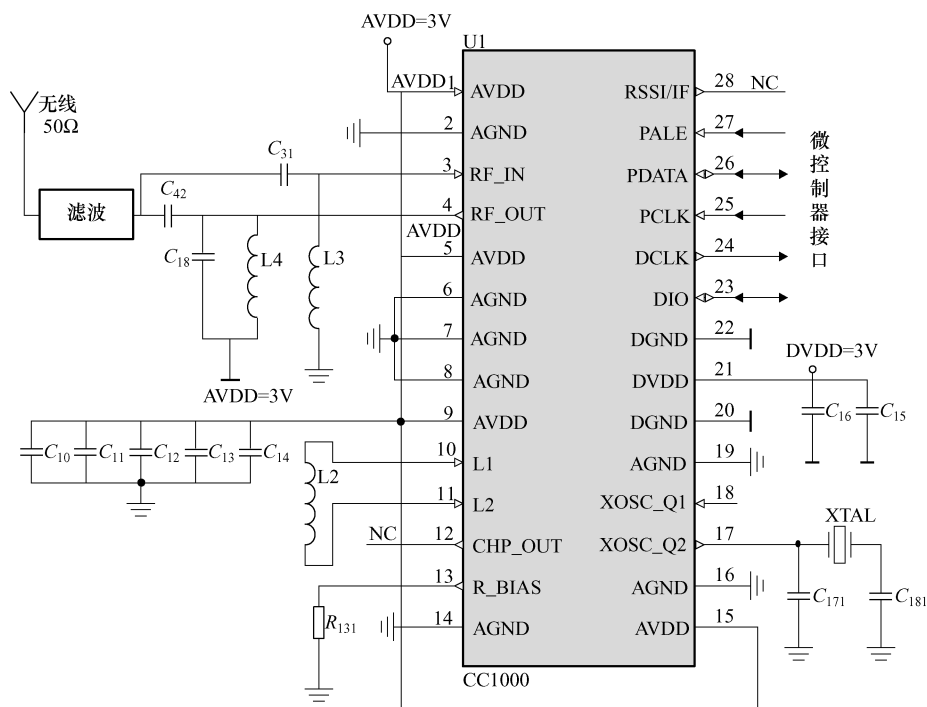


图 5-12 CC1000 的典型应用电路图

本模块采用上述芯片 CC1000、新型高速 AVR 单片机及相关的接口电路设计而成的，具有体积小、功耗小、距离远、工作稳定等可靠特点。主要采用了以下技术：

- (1) 数字滤波器，不需外接滤波器，体积小。
- (2) 内置位同步锁相环，实现数据的同步解调，可以同时输出数据和位时钟，所以收到的数据稳定。
- (3) 高速低功耗 AVR 单片机，完成对收到的无线噪声的识别和过滤作用，真正做到数据通信的“所发即所收”。单片机还完成“收”、“发”的自动控制，不发数据时自动转换为“发状态”。

无线数据传输模块的应用电路如图 5-13 所示。

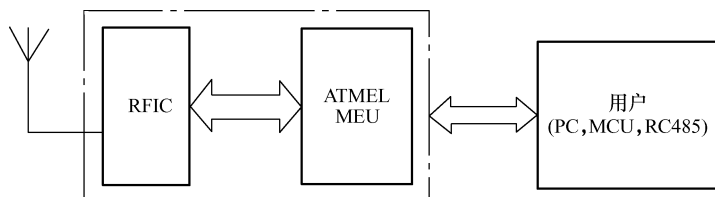


图 5-13 无线数据传输模块应用原理图

此无线数据传输模块的具体功能，是实时监测有害气体的浓度数据，将气体传感器采集的数据，保存在微控制器 MCU 中，数据经过网络传输，最终传送至监管中心 PC 的操作平台。计算机将气体浓度数据存入数据库，并进一步判断是否处于安全范围内，若超过规定阈值则自动报警。

4. 无线传输模块的传输试验

传输实验的目的是为了检验无线数字传输模块是否能够实现数字传输及其能够传输的距离，传输双方与无线数字传输模块进行连接，通过串行接口发送、PC 接收进行数据传输实验，其实验系统组成框图如图 5-14 所示。

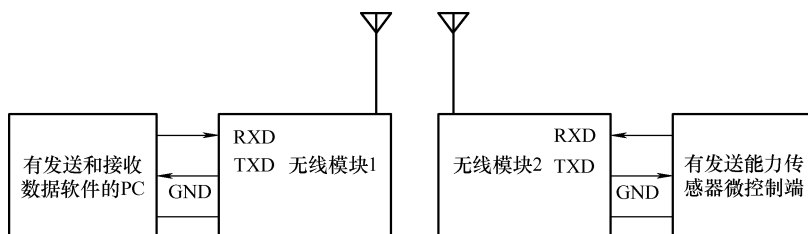


图 5-14 无线数字传输模块的实验系统组成框图

5. 无线传输的单元网络拓扑结构

对于一个完整的安全检测系统,系统组成与结构主要由两个部分组成:移动监控点和固定监控点。移动监控点包括工作人员和重要设备上的 RFID,可以进行实时定位。固定监控点包括传感器、A-D 转换器,微控制器和 RFID 模块,完成对有害气体的实时监测和采集信息的传输,并对人员和设备提供实时位置检测。

移动监控点与固定监控点之间是无线传输。无论是移动还是固定,每个射频模块都有自己特殊的编号,与其他模块均不相同。在与固定监控点上的射频模块进行通信时,实际上传输的就是这个特殊的编号,监控中心的软件平台已经将固定监控点的位置信息进行了登记和存储。当上传的信息包含有与他们进行无线通信的移动监控点的编号信息时,就表明佩戴和安装该移动监控点的人员及设备很接近该固定监控点,从而判断出移动 RFID 模块的位置,这些位置信息均由系统存入数据库。

如果采用的网络结构不能合理的增加节点数目,会给系统的使用造成不便。在这个设计的方案中,总线型网络只需增加一段电缆和固定监控点就可增加一个节点,这使得智能化监控系统可以随着生产的进行而不断地扩充。

在实际应用中,采用分布式局域网的形式,通信节点包含基站、分机单元等,基站为网络的中心控制节点,分机单元为终端站,图 5-15 所示为一个一点多址无线局域网通信系统的网络拓扑结构。

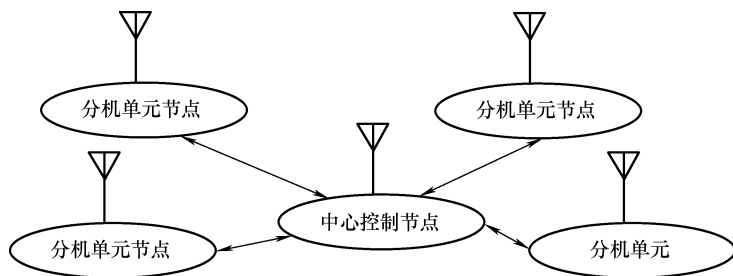


图 5-15 网络拓扑结构

5.5 红外传感检测系统的防爆设计

5.5.1 防爆原理

对于工业中使用的隔爆型电气设备的防爆原理是,将电气设备的带电部件放在特制的外壳内,该外壳具有将壳内电气部件产生的火花和电弧与壳外爆炸性混合物隔离开的作用,并能承受进入壳内的爆炸性混合物被壳内电气设备的火花、电弧引爆时所产生的爆炸压力,而外壳不被破坏;同时能防止壳内爆炸生成物向壳外爆炸性混合物传爆,不会引起壳外爆炸性混合物燃烧和爆炸。这种特殊的外壳叫“隔爆外壳”。具有隔爆外壳的电气设备称为“隔爆型电气设备”。隔爆型

电气设备具有良好的隔爆和耐爆性能，被广泛用于煤矿井下等爆炸性环境工作场所。隔爆性电气设备的标志为“d”。隔爆型电气设备除电气部分外，主要结构包括隔爆外壳及一些附在壳上的零部件，如衬垫、透明件、电缆（电线）引入装置及接线盒等。

5.5.2 防爆措施

隔爆型电气设备主要在工业爆炸危险工作场所使用，其外壳不仅要具有耐爆性，还应具有足够机械强度，才能保证设备外壳在发生内部爆炸或受到外物撞击时，外壳不发生严重变形或损坏。为此，常在危险工作场所工作的隔爆型电气设备的隔爆外壳必须采用钢板或铸铁构成，但其他零部件或装配后冲击不到的或容积不超过 2L 的电气设备，可用 HT25-47 灰铸铁制成。对于 I 类非采掘工作面用隔爆外壳也可以用 HT25-47 灰铸铁制成。对于容积不大于 2L 的外壳，也可以采用工程塑料制成，这种材料具有易成形、易切削加工，密度低、易于制造等优点，但使用这种材料作隔爆外壳时必须注意到塑料在高温下易发生分解和变形的性质。因此，在具有大量热源和能发生大电弧的电气设备上不宜使用塑料外壳。

5.5.3 红外光源防爆性能测试

红外传感器进行气体检测时，气室内充满了待测气体，HC 类气体如甲烷就容易发生爆炸，若是气室不进行防爆处理则传感器是无法安全地进行使用。气室由光源罩、红外光源、气室中腔及探测器构成。红外气室的所有部件中，可能造成气体爆炸的只有红外光源，这是因为红外光源属于热辐射型光源，红外光源是产热元器件工作时光源具有较高的温度、长时间工作其又会产生热量积累，当热量积累达到气体爆炸条件后有可能造成爆炸。

需要对红外光源工作的整个过程进行监测，验证其正常工作的温度和连续工作时的热量积累是否能达到 HC 类气体的点火温度。红外光源温度的测量是在 DZF-6020 真空干燥箱中进行测试的。真空干燥箱一方面可以阻止外界环境的干扰，另一方面又可以有效地阻断红外光源热量过快得散失，可以测量红外光源在极限条件下的最高温度和热量积累。红外光源工作温度如图 5-16 所示。

用信号发生器给红外光源提供一个频率为 3Hz 的方波信号进行驱动（方波占空比为 50%，低电平为 0V，高电平为 5V）。采用 HHM290 万用表进行温度测量，HHM290 万用表既可以进行激光瞄准非接触温度测量又可以进行接触差模测量温度。将红外光源、信号发生器、万用表放入到真空干燥箱中。打开万用表的非接触式温度测量开关，选择“单激光斑”对准红外光源，对其正常进行时的温度进行测量；将热电偶的双引脚搭放在红外光源的附近用以测量红外光源工作时的热量积累。红外光源工作温度热量累积如图 5-17 所示。

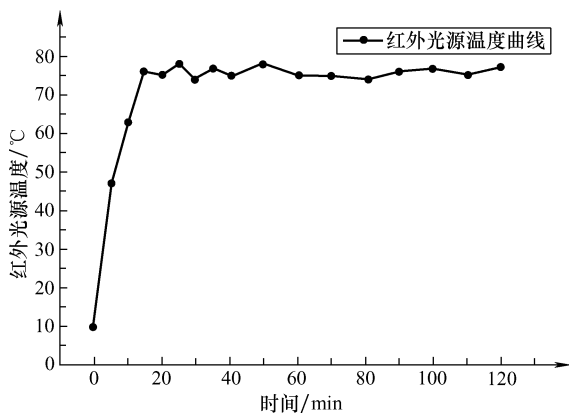


图 5-16 红外光源工作温度曲线图

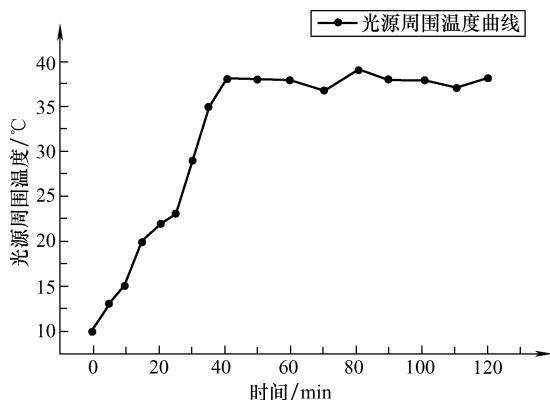


图 5-17 红外光源工作温度热量累积曲线图

红外光源在温度测试实验过程中,光源玻璃外壳的温度最终稳定在 75 ~ 78℃ 范围,这个温度范围远远小于 HC 类气体的点火温度范围 (650 ~ 750℃);红外光源外部的热量积累的温度最终稳定为 38℃,这个温度也是小于 HC 类气体的点火温度的,所以红外光学气室无需进行额外的防爆处理。

5.5.4 防爆外壳的设计

红外传感器的电路采取本安防爆,原则上本质安全型电气设备不需要外壳保护,但是为了避免意外或者来自环境的各种冲击和跌落,本设计采用金属外壳对其进行保护,本设计的传感器外壳防护等级为 IP55。

1. 防爆外壳材质的选择

防爆外壳选取钢材时应符合 GB3836.1—2010 的要求,同时应满足强度、力

学性能和弯曲性能的要求。由 GB3836.1—2010 可知制造 I 类电气设备外壳材料, 按质量百分比的总含量不应超过:

- (1) 15% 的铝、镁、钛和锆;
- (2) 7.5% 的镁、钛和锆, 该材质的抗拉强度不低于 120MPa。

综上考虑选择 ZG 230-450 号铸钢。

2. 防爆外壳形状的选择

当甲烷气体爆炸时产生的爆炸气体温度很高, 温度可达 2100 ~ 2700℃。在高温的环境下产生了很高的压力, 在一定的容积下, 根据波义耳 - 马略特定律可表示

$$\frac{P}{T} = \frac{P_0}{T_0} \quad (5-8)$$

式中 P ——爆炸后的压力;

P_0 ——爆炸前的压力, 一般为 $1 \times 10^5 \text{ Pa}$;

T ——爆炸后的绝对温度, $T = 273 + t^\circ\text{C}$ (t ——爆炸后的温度, 2100 ~ 2200℃);

T_0 ——爆炸前的绝对温度, $T_0 = 273 + t_0^\circ\text{C}$ (t_0 ——爆炸前的温度, 15 ~ 25℃)。

式 (5-8) 简化可得

$$P = P_0 \frac{T}{T_0} = 1 \times 10^5 \times \frac{273 + (2100 \rightarrow 2200)}{273 + (15 \rightarrow 17)} \text{ Pa} \approx (8.3 \rightarrow 8.5) \times 10^5 \text{ Pa}$$

爆炸压力和容器的容积大小无关, 和散热面积有关, 容积相同但散热面积不同产生的压力也会有很大的不同, 见表 5-1。

表 5-1 不同形状容积的爆炸压力

外壳形状	圆球形	正方形	圆柱形	长方形
压力/kPa	73	62	56	52

由表 5-1 可知, 圆球形容器承受的爆炸压力最大, 长方体容器承受的爆炸压力最小。因为散热面积不同, 爆炸压力会因容器形状的不同而不同, 并且随着散热表面积增大而使压力降低。

隔爆外壳的几何形状是多样的, 大量的理论研究和实践证明: 在相同容积、不同形状的隔爆外壳中, 非球形外壳中的爆炸压力比球形外壳中压力低, 即球形外壳的爆炸压力最大, 而长方体外壳爆炸压力最小, 外壳内的爆炸压力是随着容器形状的不同而改变。这是因为随着外形散热表面积增大而降低了爆炸压力。因此, 隔爆外壳以采用长方形外形为宜, 这样可以提高外壳的耐爆能力。

隔爆外壳的容积也是设计隔爆外壳的关键。理论和实践都证明: 在其他条件都一定的情况下, 隔爆外壳的容积与外壳内的爆炸压力无关, 容积对压力的影响不

大。因此在设计制造隔爆外壳时就可以在满足设备技术要求的前提下,尽量减小隔爆外壳的体积,保证了外壳的耐爆性又减小了体积、减轻了重量,更便于使用。

3. 防爆外型壳体结构的设计

红外传感检测系统在实际使用环境中,水气、粉尘、潮湿等污染都较重,而这些使传感检测系统通常不能准确工作,将会给检测设备带来错误信息。所以要使红外传感检测系统能够克服这些因素,必须对红外传感检测系统采取适当的防护措施。

而要使所设计的传感检测设备在工矿企业能够得到应用,必须使传感检测设备为隔爆型电气设备,满足防爆使用的要求,壳体还需具备防静电、抗电磁干扰等性能。

综上所述,外形结构的设计在考虑以下几个方面设计的:

(1) 在结构上采用单腔式的,因为这样就避免了爆炸时因另一腔的压力聚集,而使未爆的一腔压力增得更大,造成更严重的爆炸;

(2) 在形状上采用长方形的,从爆炸压力角度考虑,长方形能增大面积,减小体内平均压力,这样能加大外壳的耐爆性;

(3) 对于外壳的各结合面按照前述各技术要求以及最小间隙规则来设计,使各结合面间隙最小;

(4) 在材料上选用工程塑料,因为对于该结构体积不超过 2L,且选用工程塑料易成形,可采用模具加工,便于批量生产。

最终设计结构必须都要满足隔爆、防爆原理,严格按照它们的技术要求和矿下规定设计。图 5-18 所示为工业用危化品运输检测红外传感器的外形结构图,该结构描述了各组成结构及各部件的实际用途与连接关系。图 5-19 所示为矿用便携式甲烷红外传感器防爆外壳实物图。

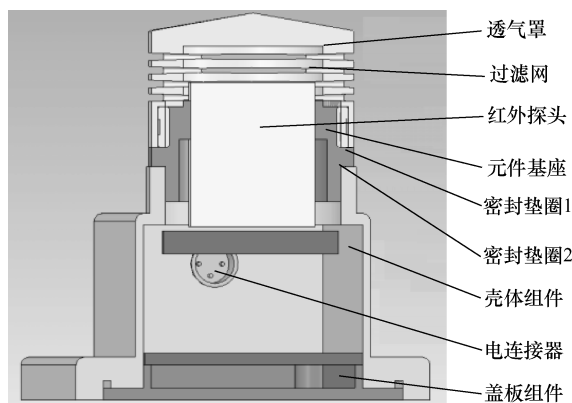


图 5-18 工业用危化品运输检测红外传感器的外形结构图



图 5-19 矿用便携式甲烷红外传感器防爆外壳实物图

5.6 红外检测系统防尘防水设计

工矿企业属于高粉尘环境，灰尘等落在敏感头上会影响传感器的正常工作，降低测量精度甚至延误报警，还会增加敏感头惰性，损伤敏感头。为了防止灰尘侵入敏感头，必须做好有效的防尘措施。例如在敏感头前部安装防尘罩或在传感器内部安装除尘扇等。

为了防止水汽和灰尘进入传感器，整个传感器的防护等级不低于 IP54。除了要保证传感器外壳加工的高精度外，还在外壳上加了密封圈再次保证其高密封性；对于传感器外壳上的开关和插孔都是选用的防水、防尘型的。

气室上的通气孔是防尘防水的重点，选择防水透气膜对气室进行防水处理。本文采用聚四氟乙烯材质的防水透气膜来对气室进行防水处理。聚四氟乙烯薄膜化学性质稳定，耐酸碱腐蚀，几乎不溶于所有的溶剂。

丙纶微孔薄膜是运用新型材料制作的薄膜，膜上孔径在 $0.1 \sim 2\mu\text{m}$ 范围内，即使是最小的灰尘颗粒也不可能通过该薄膜。该薄膜具有很强的化学稳定性，并且透气性良好非常适合作为防尘材料。

在气室的最外层有一层 900 目镀锌铁材质的防静电网，用来防止静电和电火花。

5.7 红外检测系统的实现

对于红外微光学气体检测系统主要研究了以下几个重要内容。

1. 红外传感系统

微红外传感系统主要由光发射、光接收、光路传播及气室等部分组成。由高灵敏度的红外 LED 在恒流源的脉冲调制驱动下发出足够强度的发射光，经气室反射、聚光后，绝大部分红外光到达了光探测器，而衰减的一部分特征谱峰区光

能被气体吸收。通过探测器对这一光谱区域光能量的变化进行检测,最终解算气体浓度的改变。红外热敏光探测器采用 NDIR (非分光红外探测技术) 技术滤掉针对特定气体的特定波长以外的光线,以及采用双通道双补偿技术,提高了探测的灵敏度和器件的可靠性。

2. 信号处理部分

通过分析传感器微弱信号的特征,采用合适的微弱信号检测技术和方法,准确及时地提取有效的有用信号,提高了整个检测系统的信噪比和精度。探测的光信号在经过光电转换后提供了两路输出,一路为被甲烷吸收后光强减弱的信号,另一路为经过气体光强无损失的信号,两路微弱信号经过一系列的处理、数据采集后,微处理模块对信号进行一系列的运算处理后,得到被检测气体浓度的有效值,最终判断控制装置并显示和传输有效的数据。

3. 驱动装置部分

综合考虑各模块电源供电,数字脉冲的幅度,采用电调制方式,最终达到合理可靠。

4. 预、报警

当气体浓度达到预设报警点时,通过发光、发声、数字显示等方法报警,只有高精度、高稳定性,重复性可靠的高性能红外瓦斯传感器,才能保证预报警的准确性和可靠性。

5. 自适应

针对甲烷形成和贮存状态,应用先进的自适应技术,使传感器具有自校准、自补偿功能,可靠性大大提高,从而满足矿井下使用要求,实现在 0~5% 测量范围内全量程报警点任意设定。

6. 封装

使整个系统达到了体积微型化的要求,采取了恶劣环境下的保护设计,具有防尘、防潮、防爆等关键性能。整个传感器采取先进 MEMS 工艺和高集成技术,将气室和敏感探测元件集成在一起,采用双路双通道探测器,内部空间足够小,有利于粉尘防护,提高了器件的可靠性,同时延长了传感器的使用寿命。

7. 远距离传输 CAN 总线通信方式或数字量传输方式

8. 无线分布式系统

采用在井下多个固定位置放置瓦斯气体传感器,构建低成本、分布式井下无线煤矿监测预警应急信息系统平台,实现动态信息检测、处理和无线传输,达到全方位、实时监测的目的。

9. 防爆、防尘、防潮、防腐蚀

要使传感检测设备在工业生产环境下能够得到应用,必须使传感检测设备为隔爆型电气设备,满足工业使用的防爆要求。

企业的生产环境中，灰尘等落在敏感头上会影响传感器的正常工作，降低测量精度甚至延误报警，还会增加敏感头惰性，损伤敏感头。为了防止灰尘侵入敏感头，必须做好有效的防尘措施。例如敏感头前部安装防尘罩或在传感器内部安装除尘扇等。

5.7.1 工业用防爆型危化气体检测红外气体传感器

工业用防爆型危化气体检测红外气体传感器主要应用于危化品气体储存与运输、环境检测、火灾预防、煤气泄漏等领域中。

所设计开发的碳氢类光学气体传感器的性能指标如下：

测量范围：0 ~ 4% VOL；

精度：±4% F. S；

分辨率：0.01%；

体积：110 × 55 × 20；

工作温度：-10 ~ 85℃；

相对湿度：<98%；

响应时间：<30s；

预热时间：<1min

稳定性：一年以上；

可检测气体：目前可以检测甲烷、乙烯、二甲醚等气体。

图 5-20 所示为乙烯、二甲醚红外光学传感器整机外形实物照片。该类型传感器已在罐式集装箱海运、陆运及危化品生产厂家安全检测成功示范应用，第 7 章会重点讲述工业用危化品运输检测红外传感器的标定及应用实践。



图 5-20 乙烯、二甲醚红外光学气体传感器

5.7.2 矿用便携式红外甲烷传感器

所设计的这款矿用便携式红外甲烷传感器因其体积小，功耗低，便于携带，主要应用于煤矿安全生产中巡视员下矿定期检测手持使用。

便携式红外甲烷光学气体传感器的主要性能指标如下：

电源主要技术参数如下：

供电电压：DC3.7V，电源电压波动范围：额定电压的 90% ~ 110%；

声光主要技术参数如下：

音响声级：不小于 60dB；

灯光显示：红色，黑暗中 10m 可见。

其他主要技术参数如下：

测量范围：0 ~ 3.00 (% CH₄)；

响应时间：<30s；

精度：±4% F. S；

分辨率：0.01 (% CH₄)；

电池最高开路电压≤DC4.2V，容量 1.5Ah；

仪器额定工作电压：DC3.7V；

仪器工作电流：≤160mA；

报警点：在测量范围内可任意设定（出厂时设定为 1.00 (% CH₄)）；

报警方式：声、光报警（声级强度≥80dB，光可见度≥10m）；

防爆型式：矿用本安兼隔爆型；

防爆标志：ExibdI；

工作方式：扩散式；

显示方式：3½位 LED；

探头的使用寿命：大于一年；

电池型号：PL123450。

仪器充满电后，连续工作时间不少于 8h。外壳为不锈钢，带皮套使用。

图 5-21 所示为便携式甲烷红外传感裸机实物照片，装配好的便携式甲烷红外传感器如图 5-22 所示。

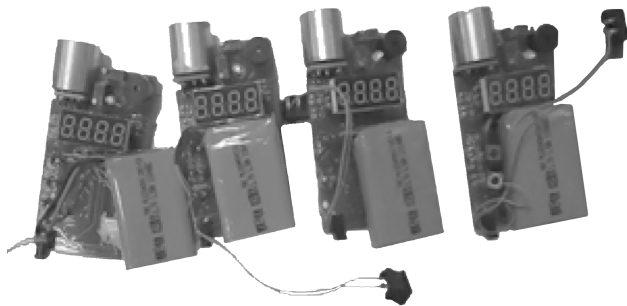


图 5-21 便携式红外甲烷传感器电路结构

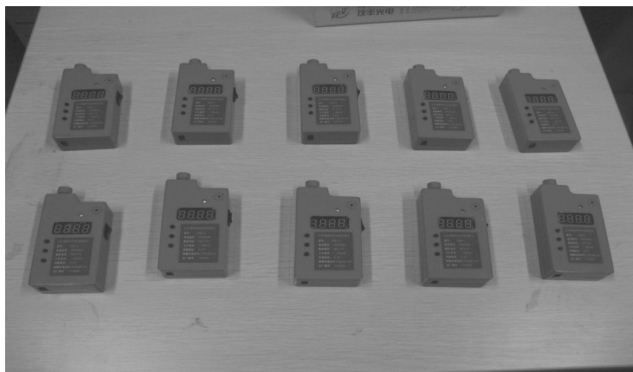


图 5-22 装配好的便携式红外甲烷传感器系统

5.7.3 安全火灾双气体红外检测传感器

安全火灾双气体检测红外传感器主要针对火灾产生的特征气体预防与检测中，其性能指标如下：

测量范围：0 ~ 5 (% CH₄) , 0 ~ 2 (% CO₂) ;

精度：±4% F. S ;

分辨率：0.01% ;

体积：60mm (L) × 44mm (W) × 28mm (H) ;

工作温度：-10 ~ 40℃ ;

相对湿度：<98% ;

响应时间：<20s ;

预热时间：<1min ;

稳定性：两年以上 ;

可检测气体：可以同时检测甲烷、二氧化碳气体；

重量：0.28kg。

图 5-23 所示为安全火灾双气体红外检测传感器实物样机。

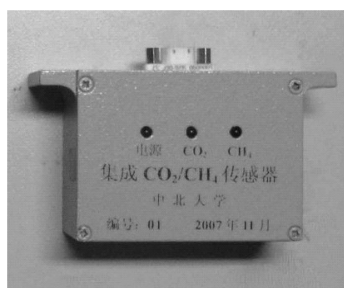


图 5-23 安全火灾双气体红外检测传感器实物样机

5.8 本章小结

本章主要以甲烷检测设计为例，利用前面研究的双通道检测方法，进行了微红外光学传感检测系统的设计与分析。详细介绍了整个传感检测系统的设计思路，讨论了适合于低频调制探测器的微弱信号检测方法——选频加窄带通滤波器方法。研究了红外传感检测系统的低功耗、微体积的设计电路，具体包含电源电路、微处理单元电路、红外光源驱动电路、数码显示驱动电路、信号调理电路。考虑到检测系统的应用环境 and 安全性，进行了防爆和防尘防水结构分析与设计。同时阐述了针对三种不同应用场合成功设计应用的三种红外光学气体传感器，验证了其设计方法的可行性。

第6章 气体浓度的计算方法及补偿技术

本章主要讲述基于红外光谱吸收方法检测传感器的气体浓度的计算、校准与补偿方法的关键理论与计算方法，分析了双通道检测方法中数据信号的特点与采集方法，介绍了数据查表法与函数计算方法的基本原理及具体设计方法与应用，重点阐述了两种方法的计算模型和参数修正方法，对两者的软件设计流程与思路作了详细的讨论，对各自适应的范围及测试结果进行了详细的数据分析与讨论。本章所涉及的一些计算方法与理论对实际光学气体传感器的应用具有十分重要的参考价值。

6.1 信号的数据采集方法

关于探测器的输出信号检测方法已在前述相关章节中作了具体阐述和分析，设计合理的微弱信号检测方法对提取有用的输出信号在微纳传感器应用中十分重要。根据红外探测器设计原理及红外吸收关系，吸收的红外辐射产生电信号输出，要把这一特征的输出信号提取出来，通常需要提供脉冲的红外辐射，输出信号则是类似正弦信号的交变信号，而有用的信号则是输出信号的幅值，如何有效地采集这一输出信号也是一个关键技术。

由于红外探测器的信号是通过脉冲电流源调制得来的，因此通过分析被检测的输出信号特征，以及结合实际的红外探测器感光特性，采取合适的数据采集方法。其红外探测器输出的气体通道信号、参考通道信号与调制脉冲电流源之间的关系如图 6-1 所示。

在脉冲调制的方式下，响应通道、参考通道、调制脉冲信号之间的关系如图 6-1a 所示。每一通道的输出初始值应该被采集，也就是说每一通道输出的峰-峰值的最低点。探测器输出信号与红外光源亮、灭之间的关系如图 6-1b 所示。初始值是否稳定应该通过程序来评价，一些可能出现的初始值被实验测试存储在微处理器中。

当红外灯被点亮直到稳定，每一通道的输出信号的最终值被采集，也就是输出信号的峰值，最终值（ B ）与红外灯亮、灭之间的关系如图 6-1b 所示。同样，最终值（ B ）是否稳定也应该通过程序来评价，一些可能出现的值被实验测试存储在微处理器中。

被放大处理的检测器信号以及温度信号应该被多次采样平均，这样能够减小

周期噪声的影响，其他的具体描述如图 6-1 所示。

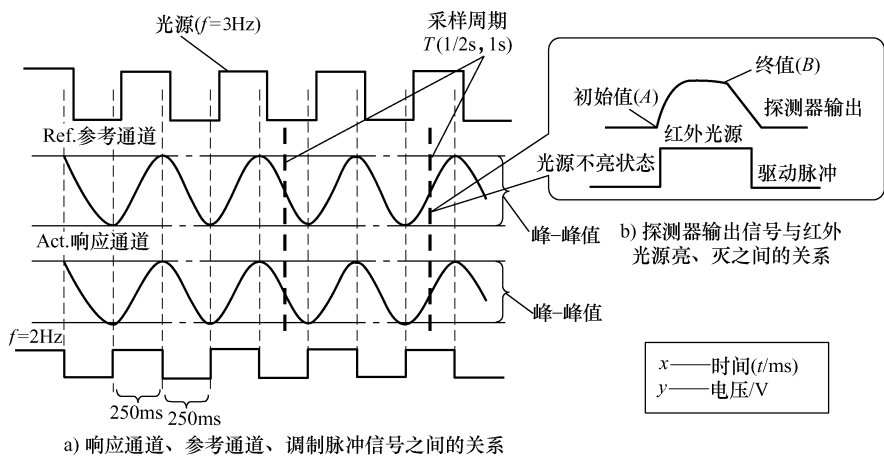


图 6-1 红外探测器输出的气体通道信号、参考通道与调制脉冲电流源之间的关系

由图 6-1 所示可知，脉冲电流源的频率为 3Hz，两路通道信号则为与脉冲频率有关的输出信号，输出的两路信号有一个偏置电压，而气体浓度则为与气体通道的峰-峰值有关，峰-峰值随着浓度的改变而改变，经过分析和大量实验表明，两个通道有用的信号值为各自的当前峰-峰值，所以 A-D 采集的时候必须采集到被调制的两通道的峰-峰值，由软件通过控制 A-D 采集器和模拟开关来实现。

本书中，采用的单片机内部自带的 A-D 转换器，有利于仪器微型化设计。采集采用单端输入，单次模式转换功能是关键，主要体现在如何实现通道之间的切换，设计采用的是一种用标志位查询的方法，在实际应用中取得了较好的效果，另外还有用定时器查询的方法



图 6-2 单一通道的 A-D 采集设计框图

方法和中断方法，都不如此方法简单和易理解。图 6-2 所示为单一通道的 A-D 采集设计框图，而图 6-3 所示为多通道 A-D 采集设计框图。

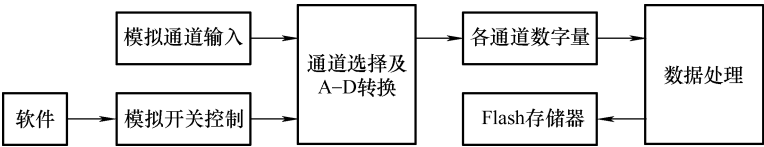


图 6-3 多通道的 A-D 采集设计框图

对于图 6-2, 要准确采集两通道输出信号峰-峰值, 每一幅值计算采样周期必须为 $0.5 \sim 1\text{s}$, 且采样的频率要足够大, 这样才能保证采集了足够的点, 使一个周期内的输出信号峰-峰值包括在内, 对于在一个采样周期内的所有的采样点, 通过逐次比较法筛选、优化后, 最终得到最大值点和最小值点, 这样一个周期内的峰-峰值也就求得了, 然后通过软件设计、模拟开关配置, 使采集切换到另一通道, 方法类似, 这样循环采集到 N 次时, 这 N 次的各通道峰-峰值被保存到了数组中, 然后通过一系列的计算处理得到一个气体浓度值。

而对于这 N 次数据处理, 首先对它进行数字滤波, 这是一般数据采集所必须进行的一些处理工作, 具体选择的方法得根据信号的特点、采样的速度进行选择适当的方法, 在此设计中所用的一种方法为中位值平均滤波法。中位值也就是连续采样 N 次 (N 取奇数), 把 N 次采样值按大小排列, 取中间值为本次有效值, 而中位值平均滤波法是连续采样 N 个数据, 去掉一个最大值和一个最小值, 然后计算 $N-2$ 个数据的算术平均值。这种方法对于偶然出现的脉冲性干扰进行滤波, 可消除由于脉冲干扰所引起的采样值偏差, 适合测量速度较慢的场合。

这样一个完整的周期采样后, 得到的两个通道的有效的峰-峰值, 设采集到的气体通道值为 U_{Act} , 采集到的参考通道的值为 U_{Ref} , 这两个值通过某种关系的计算, 是可以计算出气体的浓度的, 具体的方法在下面几节中详细讨论。

6.2 数据查表气体浓度计算方法

6.2.1 数据查表方法的基本理论及方法

通过前述吸收定律和探测器设计原理分析, 传感器的两个通道的输出信号 U_{Ref} 和 U_{Act} 分别与等效原理的入射光强和被吸收后的光强成正比, 即

$$\frac{U_{\text{Act}}}{U_{\text{Ref}}} = \frac{I}{I_0} \quad (6-1)$$

式中 I ——被测气体存在的情况下, 被气体吸收后的发光强度;

I_0 ——目标气体不存在的情况下, 一般在氮气条件下测得的, 相当于光源的光强。

从第 2 章的红外辐射的吸收定律——朗伯-比尔定律, 为了适应本章的模型, 将其参数和形式变形后如下:

$$I = I_0 \exp(-KC^n L) \quad (6-2)$$

式中 K ——比例因子, 取决于气体浓度在吸收光谱区域内的吸收线选取以及滤光片的带宽关系;

L ——气体入射光程;

n ——修正常数, 依赖于光程与被测气体的成分;

I ——透射光强, 即由目标气体吸收后的光强;

I_0 ——入射光强;

C ——被测气体的物质浓度。

由以上两式分析, 可以建立一个重要的数学式来分析气体的浓度, 首先从建立下面的等式阐述入手, 这是一个重要关系式, 根据第2章阐述的气体浓度透射率关系, 下面这个关系式可定义为相对吸收率 (Fractional absorbance, Fa)。

$$Fa = \frac{U_{Ref} - U_{Act}}{U_{Ref}} = \frac{I_{Ref} - I_{Act}}{I_{Ref}} \quad (6-3)$$

因此得出一个计算气体浓度的重要公式:

$$Fa = 1 - e^{-KLC^n} \quad (6-4)$$

从这个关系式中分析, 只要确定 K 、 L 、 Fa 三个参数, 气体浓度 C 便可以求得, 然而在实际的测试过程中, Fa 是可以通过式 (6-3) 中两个探测器的输出信号来求得的, 而 K 、 L 两个参数难以直接测量, 但对于一个设计好的测量系统, KL 的乘积是个常量, 这在前述理论部分已阐述。从数学角度来分析式 (6-4), 如果能得到一组关于相对吸收率 Fa 与气体浓度 C 之间关系数据, 那么显然式 (6-4) 是可以用描点法来确定它的大致关系, 至于它的逼真程度, 取决于点选取的多小, 从这一思想出发, 即可设计数据查表的方法来计算气体的浓度, 下面将详细探讨查表方法的具体计算过程。

对于式 (6-4), 首先可以通过试验方法来估算确定 K 、 L 、 n 三个参数的值, 来仿真 Fa 与 C 之间的大致关系, 比如实验过程中, 以甲烷为测试对象, 获得了图 6-4 所示的曲线关系。从图中可以直观地看出, 气体浓度处在低浓度时, 相对吸收率 Fa 上升比较陡峭, 随着浓度增大, 相对吸收率 Fa 趋向于平坦化而达到饱和状态。因此, 可以推断出: 在低浓度情况下, 测试的准确度要高, 测试结果会更接近于真实值, 而高浓度则反之。

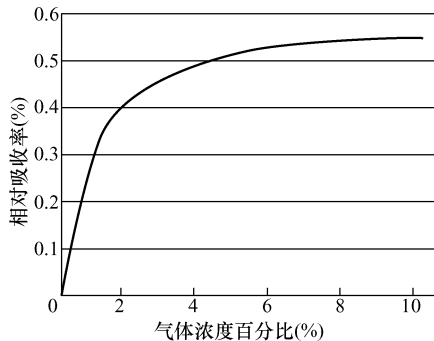


图 6-4 相对吸收率 Fa 与气体浓度 C 之间的关系 (甲烷)

6.2.2 数据查表法的线性插值求解方法

通过前两节的探讨与分析, 两通道的输出信号可以通过 A-D 转换器循环采集, 并通过单片机计算得到的系数 Fa 来确定当前的气体浓度值。通过前面关于

相对吸收率 F_a 与气体浓度之间的关系探讨, 根据其数学关系, 可以通过 F_a 来间接标定气体浓度与两通道的峰-峰值之间的关系, 从图 6-4 来看, 如果合适地选取一些特征气体浓度点, 通过这个浓度值获得一些关于曲线上的某些重点的位置, 通过这些特征点来确定这个曲线关系, 那么就可以简单地求得气体的浓度值, 因此可以通过这个值来确定数据表格对应的标定浓度表, 可以设计一种数据查表法。

数据查表算法能够得到很好的应用, 这在使用微处理控制器的大多数检测设备中应用较广。可以通过数据拟合的方式, 写入其函数关系式 (对于该类传感器的特性, 通常采用的方法是二次回归方程曲线拟合的方式) 来确定和求解这一值。但有时因为函数关系式的复杂程度, 占用很多的计算时间, 不利于在这类检测设备中应用。

本书中采用的是数据查表的方法, 实验证明使用的效果很好, 且能够满足需要达到较高的准确度。这种方法可适应于大多检测准确度不高的场合, 尤其是报警装置中。

通过确定的光路气室及微弱信号检测电路, 获得与气体浓度相对应的等效 F_a 值, 根据前面推导, F_a 值是通过一系列推导及检测方法获得的值, 它是与气体浓度值相对应的一个参数, F_a 值与气体浓度值成非线性关系, 不同的系统其关系是不完全一致的, 通过实验, 获得了如图 6-5 所示的两个气体传感器浓度与 F_a 值之间的曲线关系。

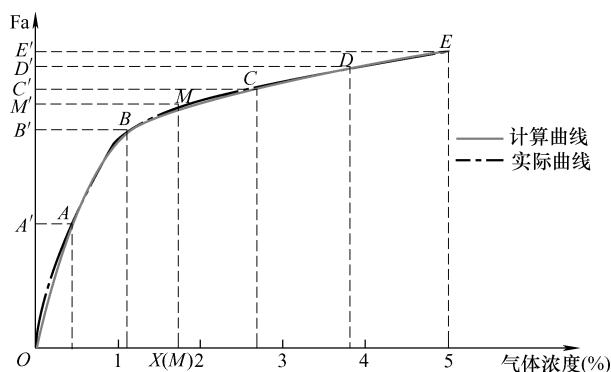


图 6-5 数据表格插值法原理示意图

对于设计计算的基本思路是: 首先确定测试的量程, 对于甲烷的测试, 确定为最低爆炸极限之上 (比如 5%), 因此选定查表数据的定点: 0, 1%, 2%, 3%, 4%, 5%。对于这些点经过多次标定, 得到对应各点的 F_a 值, 这些 F_a 值被编程以数据表格的形式写入程序中, 实验中得到表 6-1 所示的一组对应数据:

表 6-1 浓度值与 Fa 值的对应数据表格 (甲烷)

浓度值	0	1%	2%	3%	4%	5%
Fa 值	0.000	0.052	0.077	0.096	0.111	0.125

从图 6-5 中可以看出,通过查表方法确定的曲线如图中的点划线所示,被定义为实际的计算曲线,是一些分段函数的折线,而事实上气体浓度与 Fa 值之间是一非线性的关系,如图中实线所示,被定义为实际曲线。

从图 6-5 中的曲线可以看出,其计算得到的结果与实际的浓度值有一定的偏差,对于准确度要求不高的场合完全可以满足实际的需求。然而,采用这种方法,要提高其检测准确度,需要在标定时,增加标定点的点数,那么拟合的线段数越多,也就越接近实际曲线,这样也增加了实际工作的任务,但该方法具有实际的可用性。

在实际测试工作中,被测的浓度 Fa 值被微处理器计算获得,这个值被微处理器判断处理,通过查找实现标定存储的数据表格,与表格中的数据进行比较,比如落在 A、B 区间内,那么通过线性插值算法进行计算求得此时的浓度值。计算公式如下:

$$C_M = [Fa(M) - Fa(A)] / \left[\frac{Fa(B) - Fa(A)}{X(B) - X(A)} \right] + X(A) \quad (6-5)$$

式中

C_M ——所求 M 点的测试浓度值;

$Fa(M)$ 、 $Fa(A)$ 、 $Fa(B)$ ——M、A、B 各点对应的 Fa 值;

$X(B)$ 、 $X(A)$ ——A、B 点的气体浓度值。

A、B 点的气体浓度值和所对应的 Fa 值都被对应存储在程序中。当出现其他点时,软件会自动判断其所落在的区间,那么在对应的区间内,就可按式 (6-5) 计算。

6.2.3 漂移量平分的两点校准法

对于这种方法获得的浓度数据,在工作长时间情况下,仪器设备将会因为外界原因,各点的 Fa 值将会漂移,因此通常情况下,需要定期对此类设备进行校准,重新输入各点的 Fa 值,这样会使工作变得比较麻烦。那么设计合理的方法是解决这个问题的关键,在设计过程中,采用两点校准方法,通过数据关系进行校准,具体校准过程及计算方法如下:假如零点漂移正方向 Δ_1 ,满量程点漂移正方向 Δ_2 ,那么可以把这个漂移量合成一个量,对于其他各点的漂移量可以通过这两个点的漂移量计算关系获得,其校准关系如图 6-6 所示。

对于 O 点的漂移量 Δ_1 ,按 O-A-B-C-D-E 顺序平分漂移量,也就是说 O 点漂移量为校准值, A 点漂移量则为 $4\Delta_1/5$, B 点漂移量则为 $3\Delta_1/5$, C 点漂移量则为

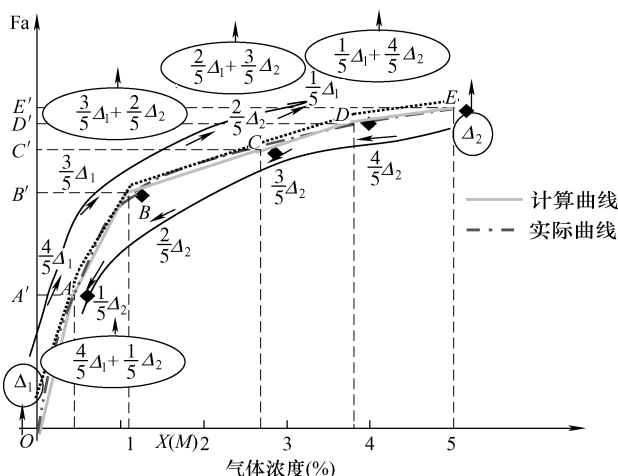


图 6-6 校准算法原理示意图

$2\Delta_1/5$, D 点漂移量则为 $\Delta_1/5$, E 点漂移量则为 0。

对于满量程点的漂移量 Δ_2 , 则按逆顺序 $E-D-C-B-A-O$ 平分漂移量, 也就是说 E 点漂移量为校准值, D 点漂移量则为 $4\Delta_2/5$, C 点漂移量则为 $3\Delta_2/5$, B 点漂移量则为 $2\Delta_2/5$, A 点漂移量则为 $\Delta_2/5$, O 点漂移量则为 0。

综合上述两项分析, 因此可以得出各点的漂移量计算方法见表 6-2, 那么之前的数据表格被微处理器自动更换成校准后的计算表格。

表 6-2 两点校准法数据表格校准参量计算方法

(两点校准法: O 点漂移量为 Δ_1 , E 点漂移量为 Δ_2)

各点	O	A	B	C	D	E
漂移量	Δ_1	$\frac{4}{5}\Delta_1 + \frac{1}{5}\Delta_2$	$\frac{3}{5}\Delta_1 + \frac{2}{5}\Delta_2$	$\frac{2}{5}\Delta_1 + \frac{3}{5}\Delta_2$	$\frac{1}{5}\Delta_1 + \frac{4}{5}\Delta_2$	Δ_2

6.2.4 查表计算方法中的温度补偿技术

通常情况下, 气体浓度的测量计算结果与测试过程中的气室内温度有关系, 包括一些其他的环境参数, 比如湿度、压力等对气体浓度值都有直接影响, 但属温度影响最大, 这也是根据热探测器的原理来推断得到的, 因此采取适当的措施来补偿计算结果是十分必要的。根据查表计算方法的要求和准确度关系, 可以通过经验与试验测试数据分析得到一种简单的补偿措施。

在一个封闭的气室中, 通过用标准气体分析仪得到气体的浓度值, 同时设计的传感器在这同一气室内、同一浓度下将得到输出信号 U_1 、 U_2 , 因此可以得到

一组相应气体浓度的 F_a 值,从而可以得到 F_a 与气体浓度之间的关系。

对于一个特定的系统,在通常的条件下,气室内环境温度被实时监测,被用来补偿和校准气体浓度值。实验证明:当环境温度改变 5 度,对输出进行数字量补偿是非常有效的,对于所设计的系统,通过在同一浓度、不同温度条件下,实验验证得出:当环境温度每升高 5℃,输出浓度值比实际值偏低 0.016%。因此,可以设 T_{cal} 为标定时温度, T 为某一时刻实际测量时温度, C^* 为上述方法计算得到的浓度值, C 为最终的浓度测量值。最终得出如下的计算补偿关系式:

$$C = C^* + 0.016\% \times (T - T_{\text{cal}}) / 5 \quad (6-6)$$

6.2.5 数据查表法的软件设计流程

根据上述计算推导关系,可以设计软件实现零点与满量程点校准新的曲线关系,这样可以简化工作过程。图 6-7 所示为数据查表法软件设计思想的简单流程。

事实证明,红外吸收率随着气体浓度的变化,同时也被气室结构的设计、电磁干扰、信号提取的方式所影响。因此,红外光源需要被微处理器调制,并结合微弱信号检测方法与软件处理来提高检测性能。

环境温度最初被采集。红外探测器工作的环境温度需要定时采集,以用来判断具体的补偿措施,确保红外传感器不被外界环境和大的温度改变而带来测量结果的影响。

在脉冲调制的方式下,红外探测器输出的信号关系如图 6-1 所示。每一通道的输出初始值应该被采集,也就是说,每一通道输出的峰谷值。当红外灯被点亮直到稳定,每一通道的输出信号的最终值 (B) 也要被采集,也就是输出信号的峰值。初始值 (A)、最终值 (B) 与红外灯亮、灭之间的关系如图 6-1b 所示。初始值 (A)、最终值 (B) 是否稳定应该通过程序来评价,一些可能出现的值被实验测试之前存储在微处理器中,被放大处理的检测器信号以及温度信号被多次采样平均,这样能够减小周期噪声的影响,其他的具体描述如图 6-1 和 6-7 所示。

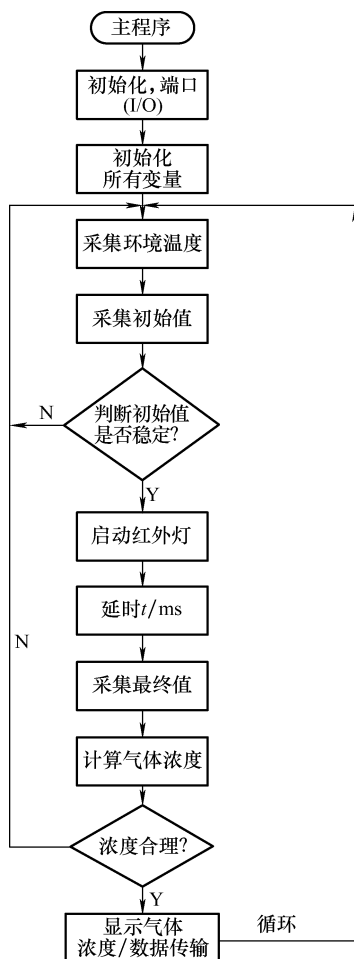


图 6-7 数据查表法软件设计流程

通过数据查表的计算方法, 可以实现在大多红外气体报警装置中的应用以及一些要求准确度不高、气体泄漏检测方面的应用场合使用。

6.3 函数模型算法与参数校准算法

6.3.1 函数算法模型的建立

对于前述推导的计算模型式 (6-4) $F_a = 1 - e^{-KLC^n}$ 是一个理想化的模型, 受空间及元件的不同, 通常需要考虑下列因素:

- (1) 光程 L 不可能是一个单一的确定的值;
- (2) 红外光源的强度以及发射的光谱区域都是会改变的;
- (3) 带通的滤光片的透射率与吸收率都是不完全一致的;
- (4) 气体线吸收率并不是单一的值, 而是在整个吸收谱带内的平均值;
- (5) 传感器的性能是会随着外界温度与压力而发生改变的。

为了使计算模型更接近于实际的结果, 需要对上述模型进行修正, 这需要进一步地从理论上进行分析, 寻找合适的修正方法, 通过合适的方法来提高计算准确度。

事实上, 从上面的数据查表法分析来看, 选取的参考点越多, 那么计算的曲线就越逼近实际浓度函数曲线, 因此理想情况下, 用实际的计算函数来计算实际的浓度值, 那是最准确的, 但是这个理想的实际函数通常是很难获得的, 只有通过一些公式和数学模型来建立与修正。

前面分析的朗伯-比尔定律, 对于气体传感器也只是一个近似的理想化的模型, 在计算过程中, 为了获取更高的准确度, 采用函数方法来计算实际测试浓度值, 具体可以采用以下两种方法来实现:

方法 1: 以上面查表方法为基础, 只是增加点的选取的多小问题, 然后通过多次测试实验获得相关的数据, 最终拟合这些数据, 获得一个区间函数关系式, 把这个函数关系式写入软件中, 因此来实现气体浓度的计算方法;

方法 2: 从气体浓度计算的原理分析入手, 通过逐步修正气体检测定律来分析得出一个有效的函数关系式, 提供计算气体浓度用。这个修正的计算函数关系式将更接近实际的气体浓度计算式, 同时通过几个参数的设定就可以方便地确定实际的函数关系式, 通过校准两点就可以实现实际气体浓度计算关系式。

以下将从气体的红外检测方法原理着手, 通过分析其相关的原理, 提出一些参数来修正理想化的模型, 主要围绕上述方法 2 来具体阐述。

通常情况下, 在一个宏观系统中, 入射光可以被反射、传输、折射和吸收, 其中入射光被吸收的关系可以被表示为: $dI/I = bdx$ (I 是入射到厚度为 x 的介质中的入射光的强度; b 是吸收系数)。结合边界条件在 $x=0$ 处 $I=I_0$, 可以推导得

到 $I = I_0 e^{-bx}$ 。在 1852 年, 比尔已证明了吸收系数 b 与吸收物的浓度的比例关系, 得出朗伯-比尔定律:

$$\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\varepsilon CL \quad (6-7)$$

式中 C ——气体分子浓度;

L ——吸收介质厚度;

ε ——分子吸收系数或消光系数。

然而此定律只局限于单色光的要求。

采用一个窄带的光学滤波片安装在探测器上, 实现很窄带宽的一部分光到达红外探测器上, 这种方法被称为非分光红外探测 (NDIR) 技术。因此, 发光强度是消光系数的函数, 在窄带光学滤波片通过范围内的光都被探测器检测。其初始边界条件 $I = I_0$ 在 $x = 0$ 处仍然满足比尔定律, 但是边界条件在 $x = \infty$ 处 $I = 0$ 并不满足, 因为在带通范围的一些波长处的光并不被气体吸收, 被称为非吸收波段。

非吸收波段的主要来源: 滤波片的带宽比目标分子的吸收谱宽要宽, 靠近于吸收谱波段的边缘的非吸收峰波段也被视为有用信号。

因此上述定律应该被修改为

$$I = I_0 [(1 - S)e^{-bx} + S] \quad (6-8)$$

式中 S ——被非吸收波段贡献的比例系数, 定义为跨度因数。

这个定律保持原边界条件在 $x = 0$ 处 $I = I_0$, 并且定义边界条件在 $x = \infty$ 处, $I = SI_0$, 由此分离出一个由非吸收波段引起的信号。

另外, 指数因子可以写成乘积的形式, 对每一个单一波长的乘积 bx 是不能分开的, 这个指数的和通过上述关系可能被转换成为

$$\exp(-\sum \{bx\}) = \exp(-\alpha X^\beta) \quad (6-9)$$

式中 α ——常数, 与比尔定律中 εl 的平均值相关;

β ——光谱常数。

X ——气体浓度。

在上述讨论的基础上, 可以推导出下面的发光强度修改形式:

$$I = I_0 [(1 - S)\exp(-\alpha X^\beta) + S] \quad (6-10)$$

式中 I ——入射发光强度, 目标气体存在情况下, 与探测器输出信号的峰峰值正比例;

I_0 ——探测器入射信号在目标气体不存在情况下的强度, 它取决于参考输出的峰峰值 I_r , 以及在目标气体不存在的情况下, 探测器输出峰峰值与参考输出峰峰值之间的比值 $(I/I_r)_0$ 。它们之间的关系 $I_0 = I_r (I/I_r)_0$, $(I/I_r)_0$ 定义为传感器的零位, 用 Zero 表示;

S ——非吸收波段对输出信号贡献的比例系数，定义为跨度因数；

X ——气体的浓度；

α ——指数常数，也被定义为目标气体浓度的单位；

β ——幂常数，通常取决于目标气体的光谱特性。

因此，根据探测器信号 (I) 与参考信号 (I_r) 之间的关系，可表示为如下形式：

$$\left(\frac{I}{\text{Zero} \cdot I_r} - S \right) / (1 - S) = \exp(-\alpha X^\beta) \quad (6-11)$$

所以，气体浓度 X 被重定义为如下形式：

$$X = \left\{ -\ln \left[(I / (\text{Zero} \cdot I_r) - S) / [\alpha(1 - S)] \right] \right\}^{\frac{1}{\beta}} \quad (6-12)$$

式中 X ——气体的浓度；

Zero ——零位值，相当于 $(I/I_r)_0$ ；

S ——跨度因数；相当于随着气体浓度增加变化比率的渐近线；

α 、 β ——常数。

根据上述理想化的吸收率，上述等式可以重新整理如下，增加其参考量 Zero ，其修正的吸收率可以表示为

$$\text{Fa} = 1 - \frac{I}{\text{Zero} \cdot I_r} = (1 - S) [1 - \exp(-\alpha X^\beta)] \quad (6-13)$$

因此气体浓度被表示为

$$X = \left\{ \left\{ -\ln \left[1 - \left(1 - \frac{I}{\text{Zero} \cdot I_r} \right) \right] / (1 - S) \right\} / \alpha \right\}^{\frac{1}{\beta}} = \left\{ -\ln [1 - \text{Fa} / (1 - S)] / \alpha \right\}^{\frac{1}{\beta}} \quad (6-14)$$

也即

$$C = X = \left[-\ln \frac{\left(\frac{I}{\text{Zero} \cdot I_r} - S \right) \frac{1}{1 - S}}{\alpha} \right]^{\frac{1}{\beta}} \quad (6-15)$$

根据前述假设 I/I_r 实际为 $U_{\text{Act}}/U_{\text{Ref}}$ ，也即为两探测器的输出信号的比值，因此有

$$C = \left(-\ln \frac{\left(\frac{U_{\text{Act}}}{\text{Zero} U_{\text{Ref}}} - S \right) \frac{1}{1 - S}}{\alpha} \right)^{\frac{1}{\beta}} \quad (6-16)$$

对于式 (6-16)， Zero 实际为在没有被测气体存在的条件下，两通道输出信号的比值，即称为零状态，是可以直接测试得到的，而 S 是测试要求的跨度因

数。因此,只需求解三个参数值,跨度因数 S 、指数常数 α 、幂常数 β ,即可直接计算得到气体浓度的值,以下将详细阐述几个参数的求解方法。

6.3.2 各参数的实验确定方法

1. 参数中 α 和 β 的确定方法

通过上述公式的推导与分析,最终得到的关系式中可以看出,有几个需要确定的参数,对于一个确定的气室光路结构及红外光源与探测器的情况下,这些参量实际上是一个常数,那么对于一个确定的红外气体探测系统,如何来确定这些参数,需要从公式的一些性质来分析计算的。下面先介绍如何来确定参数 α 和 β 。

要确定这两个参数,从上面分析的过程中看,对于确定的同样的系统,在某一气体浓度情况下,该类测试系统对红外光的吸收率,也就是上述说的 F_a 值应该是一样的。

修正的吸收率计算关系式:

$$F_a = 1 - \frac{I}{\text{Zero} \cdot I_r} = 1 - \frac{U_{\text{Act}}}{\text{Zero} \cdot U_{\text{Ref}}} \quad (6-17)$$

依据这个关系式,选取 5 个气体传感器,对于量程为 5% 的气体进行实验(以甲烷为检测气体),选取满量程的等间隔的 10 个点进行测试,并记录每个传感器的 F_a 值,最终求得平均值来确定该传感器在该浓度点下的吸收率,所测试得到的一组值来确定常数 α 和 β ,测试的结果见表 6-3。

表 6-3 不同含量下的吸收率测试

选取的含量点的含量 (体积分数,%)	5 个气体传感器测试 的吸收率平均值	选取的含量点的含量 (体积分数,%)	5 个气体传感器测试 的吸收率平均值
0.0	0.000	3.0	0.096
0.5	0.030	3.5	0.101
1.0	0.052	4.0	0.111
1.5	0.065	4.5	0.118
2.0	0.077	5.0	0.125
2.5	0.085		

通过上面的测试结果分析,选取函数关系式:

$$Y = W[1 - \exp(-\alpha C^\beta)] \quad (6-18)$$

式中 Y ——每一气体浓度下的平均吸收率;

C ——气体浓度值。

因此,可以通过上述测试的结果,进行曲线拟合,获得 α 和 β 的值, W 可忽略不记。

2. Zero 的确定计算方法

在上述分析中, 当 α 和 β 的值被确定后, 其余的 2 个参数就是传感器的零位值 Zero 和跨度因数 S , 这两个值通常是在被确定的传感器系统后, 用来测试与校准传感器的依据。首先, 分析 Zero (零位值) 的确定计算方法。

根据计算关系:

$$\text{Zero} = \frac{U_{\text{Act}}}{U_{\text{Ref}}} \quad (6-19)$$

式中 U_{Act} 、 U_{Ref} ——传感器处在气体浓度为零状态下测试的探测器输出的峰-峰值, 为准确获取该值, 选取纯氮气条件下测试。

在计算过程中, 通常取一段时间内传感器输出值平均量作为最终计算的 Zero 值。

3. 跨度因数 S 的确定计算方法

通过函数模型, 可以得出其跨度因数计算关系式为

$$S = \frac{1 - U_{\text{Act}} / (\text{Zero} \cdot U_{\text{Ref}})}{1 - e^{-ac^n}} \quad (6-20)$$

式中 U_{Act} ——在满量程气体浓度下, 气体传感器响应探测器输出的峰-峰值;

U_{Ref} ——在满量程气体浓度下, 气体传感器参考探测器输出的峰-峰值;

α , β ——线形修正参数, 为一固定值, 上述推导已求得;

c ——气体传感器测试的量程 (试取 5%)。

6.3.3 函数算法中的温度补偿技术

通过上述的方法计算与修正技术, 而这些都是从理论以及设计模型方面来考虑与修正的, 通常情况下, 外界环境等因素的影响也是非常大的, 温度是一个影响最大的因素, 是必须采取适当的措施进行补偿的。前面所介绍的数据查表与线性插值计算方法中的补偿技术是根据试验得到的数据, 最终采取的是根据数据分析得来的大致补偿措施。

采取实时测量温度补偿是提高检测准确度与适应不同环境条件使用的有效的措施, 实际上温度是对检测器的输出信号及结果的影响是一个相当复杂的影响因素组合, 主要概括起来有以下几点:

- (1) 理想气体定律中温度的影响;
- (2) 热释电材料对热的响应程度;
- (3) 光学滤波片带来的各方面的影响;
- (4) 内置在探测器管壳内的场效应晶体管 (FET) 的各方面的影响。

这些因素对于每个设计传感器的类型和方法, 是不一样的, 主要是指影响的

程度是不一样的。对于计算模型方程式 (6-16)，其温度的主要的影响实际上是吸收率，主要是对 $U_{\text{Act}}/\text{Zero}U_{\text{Ref}}$ 的计算结果有影响，因此可以引入参数 λ ，结合温度关系来补偿这个结果，其补偿计算方法可以设计如下：

$$\left(\frac{U_{\text{Act}}}{\text{Zero} \cdot U_{\text{Ref}}} \right)_{\text{补偿}} = \left(\frac{U_{\text{Act}}}{\text{Zero} \cdot U_{\text{Ref}}} \right) \times (1 + \lambda(T - T_0)) \quad (6-21)$$

式中 T ——目前测试时刻的外界环境温度；

T_0 ——在开始计算 $U_{\text{Act}}/(\text{Zero} \cdot U_{\text{Ref}})$ 时的温度；

λ ——补偿参数，需根据具体要求来计算，其方法与常数 α 、 β 的确定类似。

通过选取一个测试的传感器，选取不同的温度值条件下进行不同的测试，最终得到一组 $U_{\text{Act}}/(\text{Zero} \cdot U_{\text{Ref}})$ 值和不同的温度值，通过拟合的方法获得 λ 值，在试验测试过程中，对于本书研究的测试系统，得到其 λ 为 0.00316。

用以上补偿方法计算获得的结果代入到原参数法气体浓度计算模型中，并通过实验数据分析方法，在此基础上，同时结合理想气体浓度定律进行进一步的修正，其计算结果更准确。其修正关系如下：

$$C_{\text{修正}} = C \frac{T}{T_0} \quad (6-22)$$

由于该修正计算方法是建立在理想气体定律基础上，因此修正计算中的温度采用标准温度，单位为 K。

通过上述修正方法计算气体浓度，一些实验数据表明，能在计算准确度上得到很大程度的提高，最重要的一个关键问题是：通过上述温度补偿计算方法，使得传感器系统能在不同温度条件下使用，克服了因地区与天气条件的改变，增强了传感器的算法的实用性。而对于其他方面的影响未作具体研究，对于采取这种温度补偿技术，准确地确定计算参数 λ ，已经能很大程度上提高检测的准确度，满足实际的需要，其具体测试数据分析在下面数据测试分析章节中详细讨论。

6.3.4 气体传感器的计算方法与校准方法

对于确定的气体传感器来说，首先要按上述参数计算方法来确定两个重要的常数 α 和 β ，这两个常数确定后，就可以利用制备的气体传感器去开发测试系统。在设计气体浓度测试系统时，通常要选用单片机类的微处理单元作为微控制与处理器，这些计算都通过程序来完成，对于 α 和 β 两个常数被写入存储器中。根据计算函数式，只需要确定 Zero 和 S 值，这两个值可以按照上述方法来直接计算获得，由此可计算气体浓度值。

而传感器的校准，也可选取两点计算校准法，同样是零位与满量程，而校准的参数实际是 Zero 和 S 值，这样可以通过软件外部设定完成。

6.3.5 函数计算法的浓度计算软件设计

事实证明,红外吸收率随着气体浓度的变化,同时也被气室结构的设计、电磁干扰、信号提取的方式所影响。

因此,红外光源需要被微处理器调制,并结合微弱信号检测方法与软件处理来提高检测性能,图 6-8 所示为整个设计的流程。

在计算过程中,环境温度同样是需要被首先采集的,它是用来计算补偿的依据。其信号采集与处理的方法与查表方法类似,需要通过采集求得两通道的输出信号,并依据这两通道的输出信号进行相关的参数计算,比如进行零位值、跨度因数的计算。

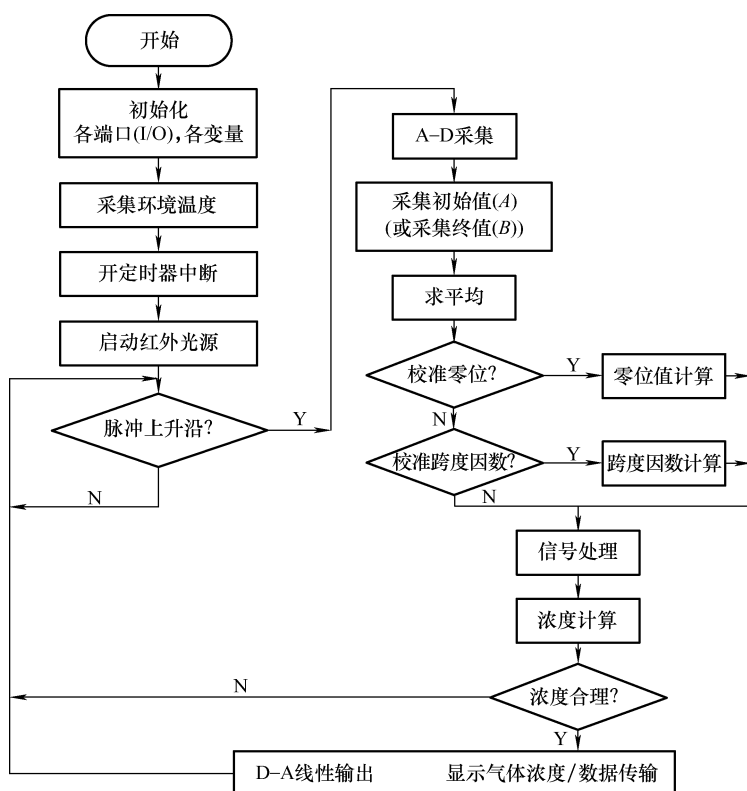


图 6-8 函数计算方法软件设计流程

6.3.6 实验测试数据分析

通过上述方法,对气体传感器检测系统进行设计,并采用函数浓度计算-参

数校准方法,采用国家计量部门检验合格的标准浓度气体(乙烯与甲烷),结合高准确度标准配气仪器测试结果对比,分别对本书所设计的单一气体检测系统的线性度、测量稳定性和重复性等性能进行测试。针对这两种气体各测试了一组数据,见表6-4和表6-5,并按如下误差计算方法进行了误差分析。

表 6-4 乙烯气体实验测试数据分析

标准值 (%)	0.51			1.03			1.54			2.12		
测量值 (%)	0.52	0.50	0.51	1.01	1.02	1.04	1.56	1.49	1.52	2.11	2.14	2.07
相对误差 (%)	1.96	1.96	0	1.94	0.97	0.97	1.30	3.25	1.30	0.47	0.94	2.36
标准差	0.01			0.01732			0.04062			0.02236		

表 6-5 甲烷气体实验测试数据分析

标准值 (%)	1.01			2.03			3.10			4.12		
测量值 (%)	1.02	1.00	1.01	2.01	2.02	2.04	3.06	3.09	3.12	4.17	4.14	4.07
相对误差 (%)	0.99	0.99	0	0.64	0.15	0.84	0.97	0	0.97	0.97	0.24	1.45
标准差	0.0082			0.00125			0.00245			0.0042		

测量平均值为

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N x_i \quad (6-23)$$

相对误差为

$$\Delta x = \frac{|x_i - \bar{x}|}{\bar{x}} \quad (6-24)$$

标准差为

$$\Delta x_{\text{std}} = \left[\frac{1}{N-1} \sum_{n=1}^N (x_i - \bar{x})^2 \right]^{1/2} \quad (6-25)$$

通过测试数据分析,采用这种计算方法能实现 100×10^{-6} 的测量准确度和分辨率,同时可以看出,在低浓度段的测试结果会更准确、更接近于真实值,而高浓度段的测试结果则表明误差较大,这实际上与前述相对吸收率与气体浓度值的关系分析结果吻合。

对装有乙烯与甲烷的标准气体分别进行连续测量,测量次数为 10 次,测试时间间隔为 1s,测量结果如图 6-9 所示,其中乙烯的相对误差为 1.72%,标准差为 0.008;甲烷的相对误差为 0.84%,标准差为 0.0071。

同样采用上述测量顺序相同的过程,每次测量之间间隔 30min,其测量结果用来检验系统的稳定性,其测量结果如图 6-10 所示,其中乙烯的相对误差为

1.53%，标准差为 0.0082；甲烷的相对误差为 0.854%，标准差为 0.0084。因此，可以看出，系统具有较好的测量重复性和稳定性。

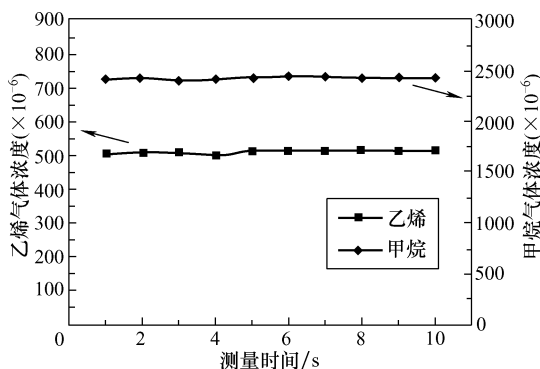


图 6-9 重复性测试^[123]

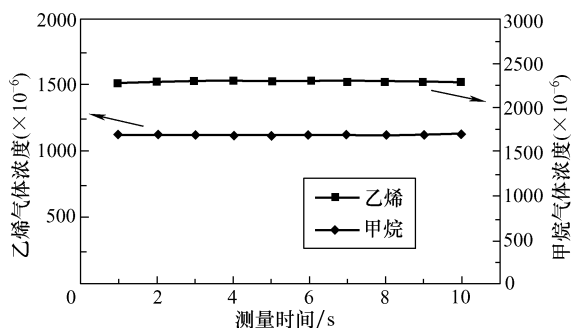


图 6-10 稳定性测试^[123]

6.4 本章小结

在前章系统设计方案的基础上，本章重点阐述与分析了基于这种设计方案的具体浓度计算方法。主要介绍了根据原理分析以及研究过程中逐步完善所完成的两种方法：数据查表插值方法、函数参数校准方法。主要内容包括如下：

(1) 分析了双通道检测技术的输出信号的采集与处理方法，根据吸收率关系，分析提出了精度要求不高的使用场合的线性插值数据查表法，对这种方法的基本原理和设计基本思路作了详细的探讨，并研究了针对此方法的温度补偿技术及校准方法，实现了检测 300×10^{-6} 浓度的分辨能力。

(2) 为提高检测精度，满足高要求场合的使用，提出了针对吸收率的修正关系来提高计算精度，引入了几个重要的参数，并通过试验方法来确定几个参数

的具体值,介绍了函数模型计算方法的设计思想,以及参数校准与补偿技术,并进行了试验测试与数据分析,实现了检测 100×10^{-6} 的分辨能力,可根据需要调整参数,提高测试精度。

(3) 对函数计算与校准方法,采用国家计量部门检验合格的标准浓度气体:乙烯与甲烷,并结合高精度标准配气仪器测试结果对比,分别对系统的测量精度、线性度、测量稳定性、重复性和对乙烯、甲烷、二甲醚等气体响应性能进行了测试与数据分析。

本章所提到的方法与理论对具体工程设计应用具有重要的参考价值。

第 7 章 检测样机的标定、 环境考核与应用实践

本章主要阐述关于红外传感检测系统的标定和实践验证工作，重点论述了传感器检测系统的恶劣环境适应能力试验和危险气体检测中的验证试验。针对实际使用过程中可能出现或存在的环境情况拟定了一些环境适应性模拟试验条件，通过试验，验证了传感器系统能满足实际应用的要求。同时进行了危险气体检测的海、陆运输实验，验证了传感器系统能在各种环境条件下正常工作，准确地监测实际的泄漏情况。

7.1 传感器检测系统标定测试

7.1.1 传感器检测系统标定测试

红外传感器具有广阔的应用前景，可以实现空气质量检测、气体泄漏报警、热控制系统、温室效应控制等。利用非色散红外光（NDIR）技术设计的红外传感器，实现了气体浓度的检测。该类红外传感器能够实现 CO_2 、 CO 、 NO_x 、 HC 等气体的检测。

为了验证红外气体传感器的性能，设计了适合于红外探测器的微弱信号检测电路，它包括前置放大电路、滤波电路、A-D 转换电路、液晶显示（LCD）电路等。因此，根据某种气体具有特定吸收光谱（相当于指纹）这一性质，利用红外探测器设计了气体浓度测试系统。在大连理工大学进行了标定和性能测试试验，图 7-1 和图 7-2 所示为红外气体传感器测试试验与标定系统，具体的红外检测系统的标定测试原图如图 7-3 所示。

对于图 7-3 描述的检测系统的测试实验装置，其单片机实现控制 A-D 转换、数据采集与计算、脉冲电流的控制与系统的操作控制等。气体浓度信号被多通道数据采集系统处理，并传送至计算机。气体传感器被封闭在一个气室内，气体进、出通过一个塑料管，密闭气室如图 7-4 所示。多通道数据采集系统、质谱仪和流量计都被计算机控制管理，计算机同时也完成软件处理、计算、流量控制与质谱分析等。实验过程中，气体传感器被用来测试乙烯、甲烷、二甲醚等气体，测试结果表明该系统能够实现气体的检测。

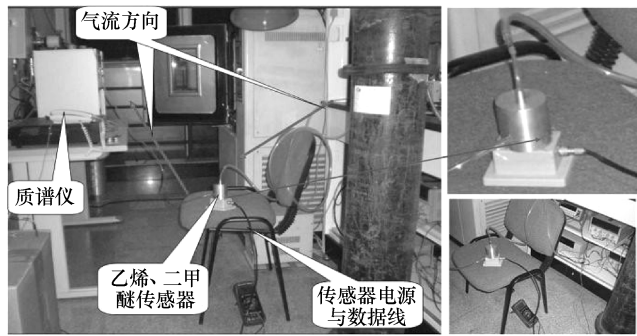


图 7-1 气体传感器测试试验与标定系统

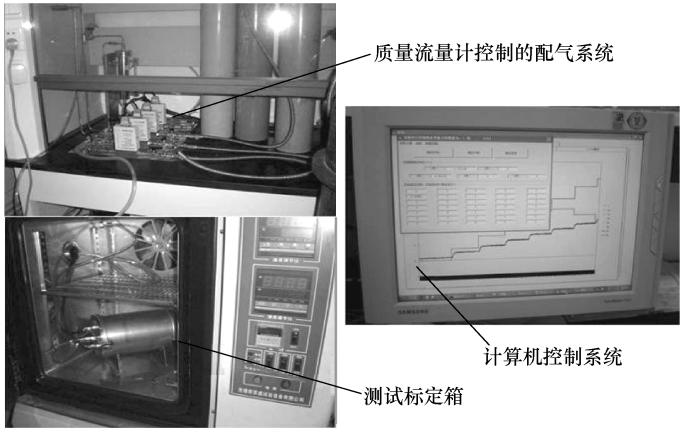


图 7-2 流量计与计算机组合控制系统

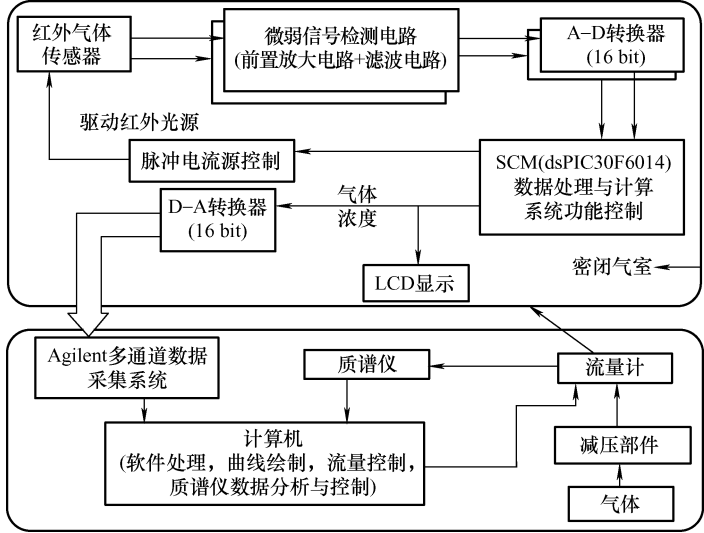


图 7-3 红外检测系统的标定测试原理图

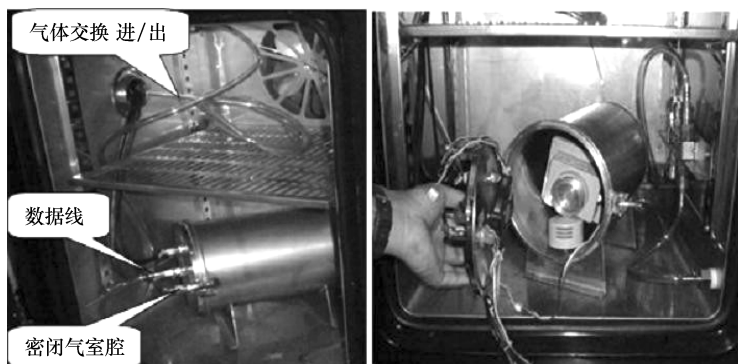


图 7-4 密闭的气室腔（传感器被置入腔室内，
气体通过塑料胶管进/出）

7.1.2 传感器检测系统标定实验数据分析

红外气体传感器对气体浓度响应实验测试分析如图 7-5 所示，实验方法是采取每隔半小时，使浓度递增 3000×10^{-6} ，通过计算机采集处理得到如图所示的结果，其输出具有较好的气体响应性能和稳定的输出关系。对于评价红外气体传感器是否具有实际的可用性，需要对红外气体传感器进行稳定性测试及一些可靠性实验测试，这样才不至于在实际使用过程产生一些虚假的信息，而造成误判现象，对于红外气体传感器其稳定性试验测试结果如图 7-6 所示。图 7-7 描述了传感器对气体浓度响应的输出信号线形关系。

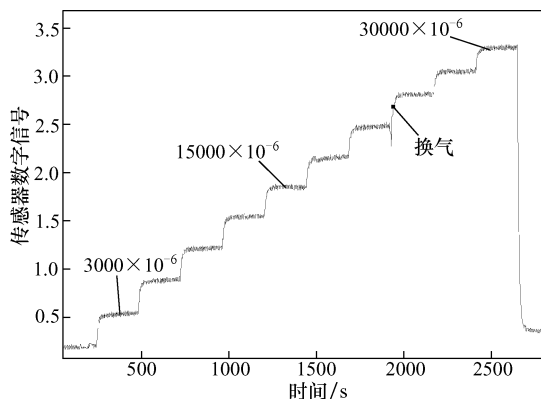


图 7-5 红外传感器对气体浓度响应实验测试分析

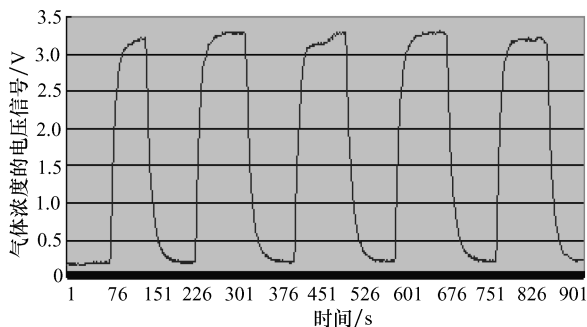


图 7-6 稳定性试验测试

图 7-8 所示为所设计的气体传感器在同样的设计电路与放大倍数条件下，其气

体传感器分别对乙烯、甲烷、二甲醚三种气体的输出响应关系,可看出其响应输出的不一致性,因此,采用在 $3.31\mu\text{m}$ 波长区域的滤波片,具有可测大多CH气体的功能。

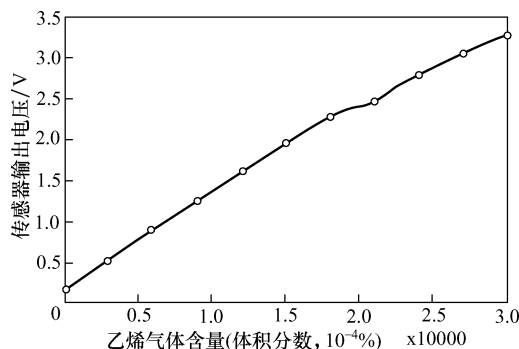


图 7-7 传感器输出电压与气体含量（体积分数）响应的线性关系

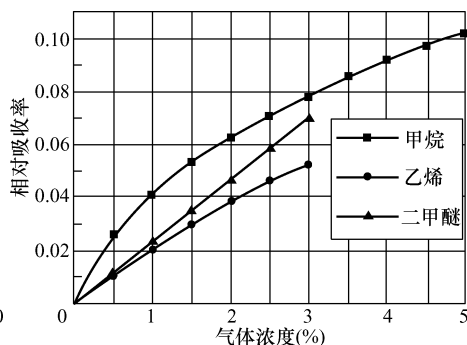


图 7-8 传感器对三种气体的响应关系（乙烯、甲烷、二甲醚）

7.2 环境适应性模拟试验

通过传感器在实际危险气体的公路与海路运输、森林火灾防护、煤矿安全检测等使用领域中可能出现的恶劣环境分析,进行实验室条件下环境模拟试验,这样在传感器未使用前就进行一次实际应用中的考核性实验,可以用来评价设计的传感器的可靠性能力^[124],验证所设计的一系列工作是否解决了实际应用过程中的一些关键问题。

1. 高、低温试验

在实际使用过程中,气体传感器必须满足不同温度情况下的使用,以避免气体传感器在偏离于常温而在过高或过低温度情况下不能正常使用。结合实际使用过程中的情况分析,对于传感器的使用与存放的最高温一般到 80°C 适合要求,最低在 -40°C 合适。因此,高、低温贮存实验按 -40°C 、 80°C 进行,每项进行48h,以验证进行上述温度试验后是否能够恢复并正常工作。

另一方面,是要验证传感器系统是否能够在一定的温度变化范围内正常工作。将传感器安装在高低温箱内,接通电源,20min后启动通风机,使试验箱内的气流速度稳定在 $0.8\text{m/s} \pm 0.2\text{m/s}$,以不大于 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率使试验箱内温度升至 $45^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 稳定2h,观察记录数据。低温实验时,使试验箱内的气流速度稳定在 $0.8\text{m/s} \pm 0.2\text{m/s}$,以不大于 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的降温速率使试验箱内温度降至 $-10^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 稳定2h,观察记录数据。

通过上述试验测试,并分析其测试结果表明,所选的元器件及电路与系统的设计满足实际使用的要求。

2. 抗冲击与振动试验

在传感器的使用与实验测试过程中,都有可能遇到大的冲击与振动的情况,那么对与传感器系统需要满足一定的抗冲击和振动的性能才能够适应于具体的使用环境,通过分析并结合实际工作中的情况,拟定三个自由度方向的抗冲击试验(50g),三个自由度方向的抗振动实验(6.5g),振动频率为60Hz,具体试验如图7-9所示。其测试结果表明,系统能正常工作,无零点漂移,紧固部件无松动,传感器无机械损伤。

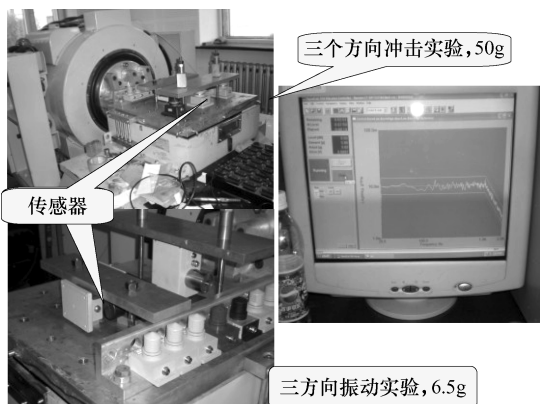


图 7-9 抗振动与冲击试验

3. 公路模拟运输试验

由于传感器系统需要装在车辆或者船只上使用,因此,根据车辆运行与船只不同的行驶特点,传感器需要克服公路与海路等各种路况条件下工作,对于因公路与海路运行引起的对传感器的影响是否保持正常工作,需要实验验证,图7-10是模拟公路运输过程的具体实验,传感器被固定在平板上,平板被固定在电动机带动的几个凸轮上,其运行速度可调,通过凸轮实现模拟车辆与船只运行过程中的情况,测试时间48h。



图 7-10 公路路况模拟试验

4. 化学烟雾模拟试验

根据前述传感器的设计描述,气体需要自动扩散进入气室中,从外界扩散进入到气室内的气体会含有各种物质,包括大颗粒灰尘等,所以传感器也必须克服一定程度的烟雾、颗粒情况下工作。图7-11所示为具体的实验过程,其传感器被置于固定的箱体,箱体被关闭后,一些化学试剂被放在箱体装置内,通过外部控制这些化学试剂反应,采用周期性喷洒盐雾,盐雾沉降量为 $1.5\text{mL}/80\text{cm}^2 \cdot \text{h}$,模拟出现场烟雾、腐蚀等情况,验证传感器系统是否在这种情况下能否正常

工作，测试时间为48h。

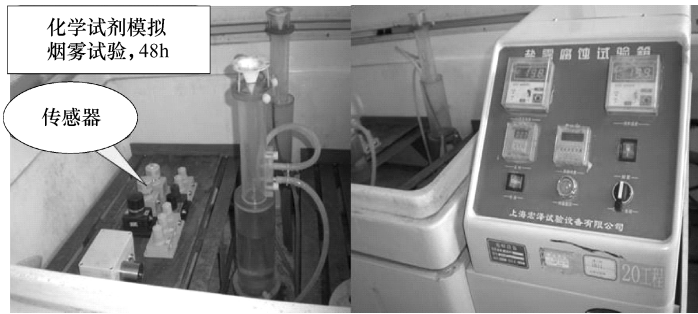


图 7-11 化学烟雾模拟试验

5. 电磁兼容试验

通常情况下，在系统使用过程中，会遇到外界电磁环境带来的干扰等各方面的影响，使得内部电路与器件的正常工作受到影响，从而影响输出信号，发生判断不准的现象。因此，在仪器设备设计的过程中，需要考虑电磁屏蔽设计，仪器的外形壳体需要特殊处理或加工，在设计过程中，其外壳采用塑料模具加工制成，其内外表面经过特殊处理，并被涂敷一层防静电的金属材料，对内部工作电路起到了屏蔽作用。

将试样安放在绝缘台上，接通电源，使试样处于正常监视状态 20min。调节 1 ~ 1000MHz 的功率信号发生器的输出使电磁干扰报警仪的读数为 10V/m，在试验过程中，频率设在 1 ~ 1000MHz 的频率范围内以不大于 0.005 倍频程每秒的速率缓慢变化，同时转动试样，观察并记录试样工作情况。因为使用的发射天线具有方向性，故先使发射天线发射，对准试样进行试验。在 1 ~ 1000MHz 的频率范围内，分别用天线的水平极化和垂直极化进行试验。试验期间，观察并记录试样的工作状态。试验在屏蔽室内进行，为避免产生较大的检测误差，天线的位置按图 7-12 的要求布置，将发射天线置于中间，试样与电磁干扰报警仪分别置于发射天线两边各 1m 处。

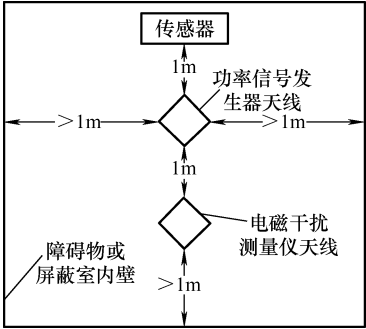


图 7-12 试验设备的布置

图 7-13 所示为对所设计的外形壳体在中科院微电子所进行的电磁兼容试验，结论为合格。

静电试验，是将样机放在绝缘支架上，且距接地板四周距离不少于 100mm，接通电源，使样机处于正常监视状态 20min。调整静电发生器输出电压为 8000V，



图 7-13 电磁兼容试验测试

用球形放电头充电后尽快触及样机壳体表面，每次放电后，应将静电发生器移开并充电。对样机表面进行放电 8 次，对样机周围 0.1m 处接地板放电 2 次，每次放电的时间间隔至少为 1s，经测试零点正常。

6. 防爆测试

将电气设备的带电部件放在特制的外壳内，其外壳具有将壳内电气部件产生的火花和电弧与壳外爆炸性混合物隔离开的作用，并能承受进入壳内的爆炸性混合物被壳内电气设备的火花、电弧引爆时所产生的爆炸压力，而外壳不被破坏；同时能防止壳内爆炸生成物向壳外爆炸性混合物传爆，不会引起壳外爆炸性混合物燃烧和爆炸。通过防爆测试以验证所设计的外形壳体是否能够避免因其本身工作而引起气体的爆炸事故，是一个应用中的关键技术和试验。

7.3 危险气体检测中的应用实践

为验证传感器检测系统的检测性能，搭接并设计了相关的实验测试平台，所设计的气体传感器检测系统，在气体生产加工车间、森林火灾防护及危险化学品用品运输过程中得到了应用验证，并进行了一些实验数据分析与总结，具体的应用设计与实验过程阐述如下。

7.3.1 森林火灾及化工企业安全生产中的验证试验

随着全球气候变暖、天气原因及其他原因造成一些森林火灾事故的发生，常给国家带来很大的损失。利用红外气体智能传感器分布式安装在森林里的各易发事故点的每个基站上，然后通过一个远程监控系统来实时监测，有利于减小不必要的事故发生，并有利于及时采取应急救援等措施，减小不必要的损失。另一方面，在一些能源气体生产车间及化工企业，为了保证车间及企业的生产安全，合理地监控各车间的安全情况，并通过总的监控中心统一管理，这将有利于节省人力资源，同时也有利于向智能化管理方向发展。图 7-14 所示是气体传感器应用在气体生产车间的实际应用试验，其连接导线等都被装入钢管中，以避免因导线

带来的火花引起爆炸。

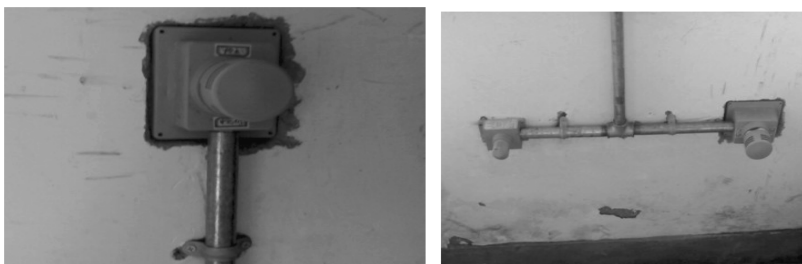
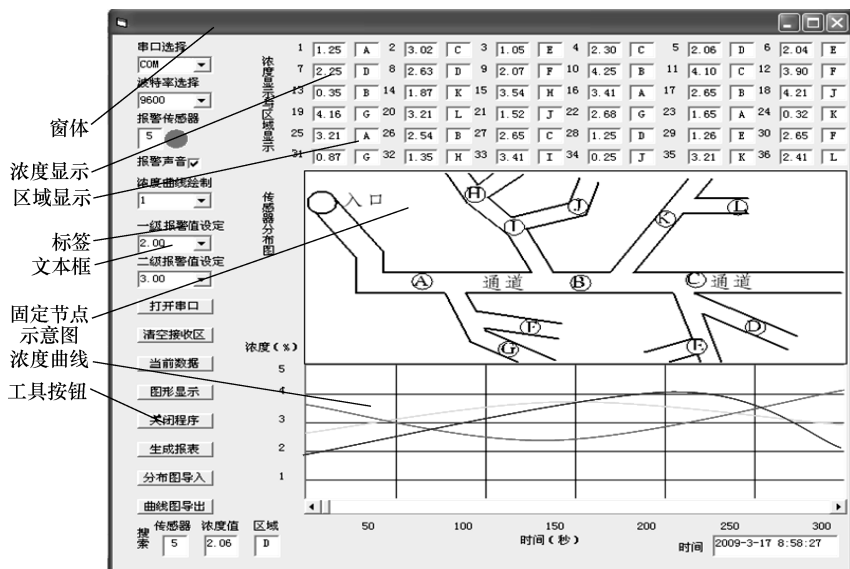


图 7-14 危险气体生产车间中的验证试验

传感器被分布式布置在被检测的各位置上，其输出数据通过远端的监控中心进行监控，通过检测火灾或爆炸发生所产生的大量气体（甲烷、二氧化碳等气体），并结合温湿度传感器的信息，判断事故发生的可能性，结合全球定位系统（GPS）/全球分组无线系统（GPRS）或者位置识别码（ID）判断事故发生的准确位置，在事故发生后，有利于采取快速的救援措施，其软件设计与分布安装如图 7-15 所示。



7.3.2 危险气体安全贮运与跟踪网络化微系统中的验证试验

1. 危险化学品运输中的跟踪定位监控系统的总体设计方案

针对运输过程中可能存在的各种问题,中国集装箱海运集团牵头多家合作单位参与设计开发了一套跟踪监测与定位系统,结合气体传感器、位置及状态信息传感器来解决运输过程的准确监测与定位,这将有利于遇到突发事件后便于获得快速、有效的信息,采取有效的救援措施。

跟踪网络系统的总体设计方案如图 7-16 所示。它主要包括一个实时探测器(被安装在被监测的移动或固定场所)、车载/船载终端、跟踪监测管理中心。实时探测器是监测系统的核心部件。它主要包括各种传感器信号,比如气体泄漏信号、压力信号、温度信号等,以及接口电路、电源管理模块、数据存储模块、电压监测模块、控制单元、通信模块等。探测器主要完成运输载体的各种不同状态信息的采集与处理,并通过通信模块按照一定的协议把数据发送传输到终端系统(Terminal System)。车载终端系统主要由卫星通信系统、数据传输与通信模块、主控制单元等组成。它主要完成运输载体的各种信息,包括位置等,所有数据信息被初步处理与判断,通过通信模块发送给跟踪监测管理中心。跟踪监测管理中心根据各种不同信息作出最终判断,是监测系统的最高级别的管理系统。

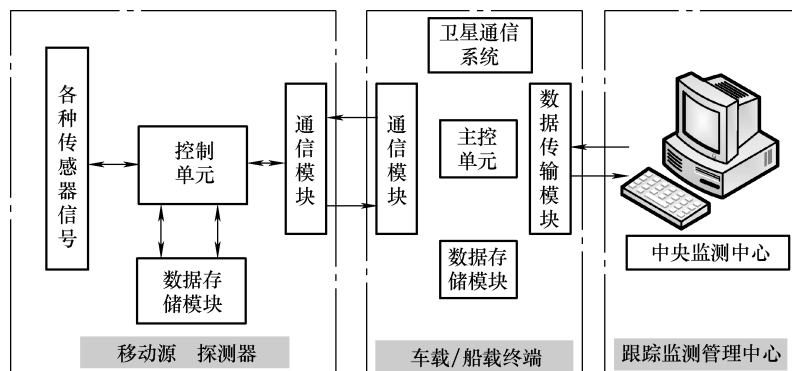


图 7-16 危险气体运输的跟踪网络系统总体设计方案

所研究的气体传感器检测系统被用来检测贮存与运输的气体物质,其模拟实验采用乙烯、二甲醚间断性地释放在运输箱体内部,以模拟实际过程中的泄漏情况。气体传感器系统所检测到的数据被通信模块发送到跟踪监测管理中心,最终

通过所检测的数据与时间来判断其传感器的检测性能及可行性。

2. 传感器的安装

在罐箱/槽罐车运输过程中,安全性能至关重要。传感器是为了提高其运输的安全性,因此所有的检测装置本身应具有安全、可靠、防爆特点。根据《爆炸环境 第1部分:通用要求》(GB 3836.1—2010),可以判断罐箱/槽罐车的运输监测区域为1区,由于通过 IIB 认证的产品可以用在 IIA 级的环境中,再根据各气体成分的温度组别,最后确定检测装置的防爆型式和等级为 ExdIIBT4。所有的仪表原型在佳木斯防爆电机研究所进行了防爆认证。为了验证按上述方案设计的监测系统的可行性,进行了陆路测试与海运试验。各类不同的状态传感器也被安装在一集装罐式箱内,箱内装有水(模拟运送物质),并配有各种不同的气源,以模拟运输过程中气体泄漏试验。所设计的红外智能气体传感器被安装在罐箱的后箱内,后箱是整个罐箱装入/放出物质的地方,装有各类阀门等,是易泄漏的地方,其气体传感器的安装与分布如图 7-17 所示。

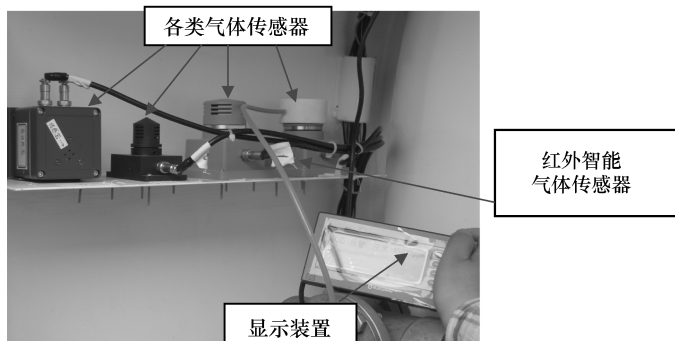


图 7-17 试验过程中的智能气体传感器分布与安装

3. 跟踪网络系统陆、海运输实验测试及数据分析

系统测试主要路线:张家港→陆路→太仓→沿长江→上海吴淞口→入海→浙江舟山群岛→浙江台州海域→福建马祖海峡→福建台湾海峡→广东汕头海域→深圳大亚湾海域→中国香港海域→珠江流域→东莞虎门→沿珠江→广州黄埔码头,如图 7-18 所示。

通过实验测试数据分析,验证了这种跟踪定位网络监测系统的可行性,其中所研制的两种气体传感器测试数据被分析如图 7-19 和图 7-20 所示,其数据表明基本上与试验记录模拟的泄漏情况一致,也有一处误码数据出现,分析结论为系统带来的影响。



图 7-18 海陆试验测试部分照片

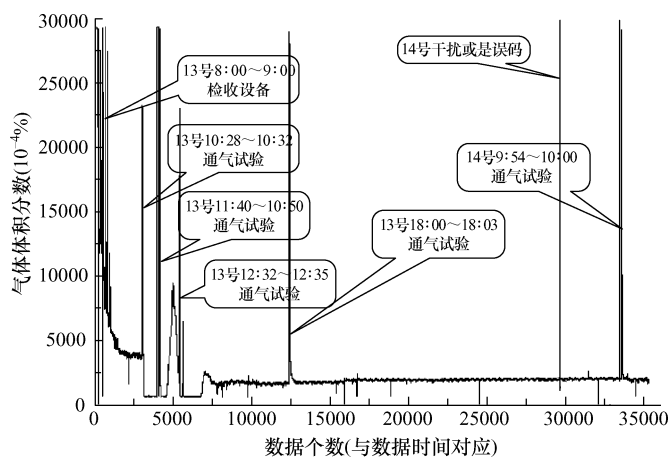


图 7-19 乙烯气体模拟试验测试结果分析

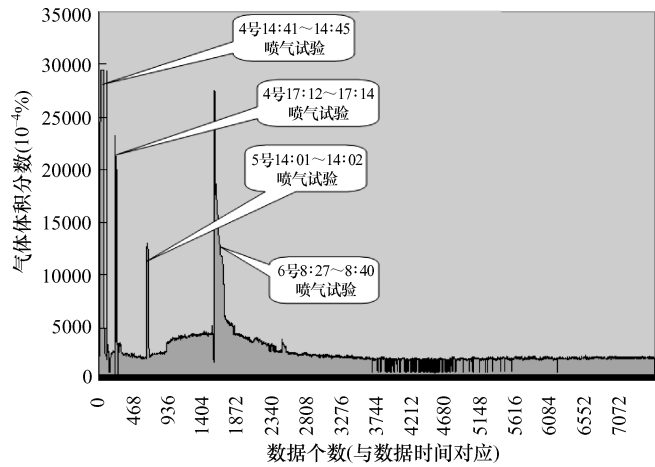


图 7-20 二甲醚泄漏测试模拟实验结果分析

7.4 本章小结

本章分析阐述了红外气体传感器实际应用中环境适应性能力的模拟实验，通过调研分析，拟定了一些模拟试验项目，来验证传感器系统是否满足实际应用的要求，研究探讨了适合于一类危险气体传感器在运输及森林火灾防护等应用领域中的各类环境实验。

为验证传感器的性能，开展了传感器在危险气体检测中的应用，并阐述了具体的设计与应用过程，对实验数据进行了分析，提出了一些有益的建议，有利于进一步开发与应用的研究工作。所设计的定位监测系统被试验验证其可行性，所进行的海陆试验证明了这种定位系统的监测能力。所设计的红外气体传感器系统的环境适应性试验、性能验证试验等分析表明了该传感器系统的检测能力，满足实际应用的各项要求。面临着国际国内安全运输的需要，基于这种危险气体传感器的这种监测、定位系统将具有很广泛的应用前景和意义。随着研究的不断深入和各项功能的完善，该监测系统将被广泛应用于各种危化品集装箱与运输车上，将为人们的生命和财产安全带来更进一步的保障。

其传感器检测系统可应用于危险气体贮运、煤矿安全生产、环境检测、煤气管道泄漏、森林火灾防护等领域中，具有广阔的应用前景和推广应用价值。

第 8 章 多敏感元件与光源集成一体化的红外气体传感器

本书前几章主要阐述单一光源与分立敏感元探测器集成封装于微型气室光路的检测原理、方法及应用分析，随着目前 MEMS 及集成技术的发展，新材料、新工艺及新方法将促使这种检测模式向微小型方向发展，作者受前期研究工作及多年来从事微纳传感器及其系统集成工作的启发，本章主要提出了一种基于黑硅吸收层的多层纳米膜探测器和一种集红外光源、参比敏感元及三气体敏感元于一体的 MEMS 红外气体传感器新结构。此研究同时也得了国家自然科学基金重点项目的资助，拟计划在 5 ~ 10 年内实现集成纳米结构光源与多敏感元一体化的 MEMS 红外气体传感器，并将希望广泛应用于物联网领域的需求中。

8.1 概述

基于非色散红外（NDIR）吸收光谱技术的红外气体传感器克服了以往催化原理、电化学原理气体传感器容易中毒老化、寿命短等缺点，具有检测准确度高、量程大、可靠性高、使用寿命长等公认的优点，从而成为研究的热点和未来发展方向。但是长期以来由于传感器基本为单一光源与分立敏感元集成外加气室光路的模式，致使其没有得到广泛的推广应用，更重要的是国内产品基本上均为进口国外核心元件进行组装，图 8-1 所示为红外气体传感器的发展趋势分析。因此，面向物联网发展，研究满足更高集成度、低成本、低功耗和长使用寿命等要求，开发具有自主知识产权的红外气体传感器尤为迫切。

纳米结构因具有小尺寸效应、表面/界面效应、量子尺寸效应、量子隧道效应等而具备了某些新的性质，如等离子体振荡增强、场发射、滤光、吸光特性等，同时也具备了由这些特性引起的新功能，这使得纳米结构对器件的发展将产生革命性的影响，纳米结构与气体敏感元结合将对提升传感器综合性能方面发挥巨大的作用。纳米技术与传感器的结合将大大提升传感器的性能。目前随着 MEMS 技术，特别是光学 MEMS 技术的发展，红外光学气体传感器的超微型化成为可能。硅微传感器技术可以借助集成电路工业强大的基础设施和成熟工艺，实现高精度的批量制造，因此，采用 CMOS 兼容工艺制作的 MEMS 红外气体传感器成为未来的主流技术之一。

作者所在的科研团队利用 MEMS（Micro-Electro-Mechanical Systems，微机电系统）技术创新性地提出一种集红外光源、参比敏感元及三气体敏感元于一体

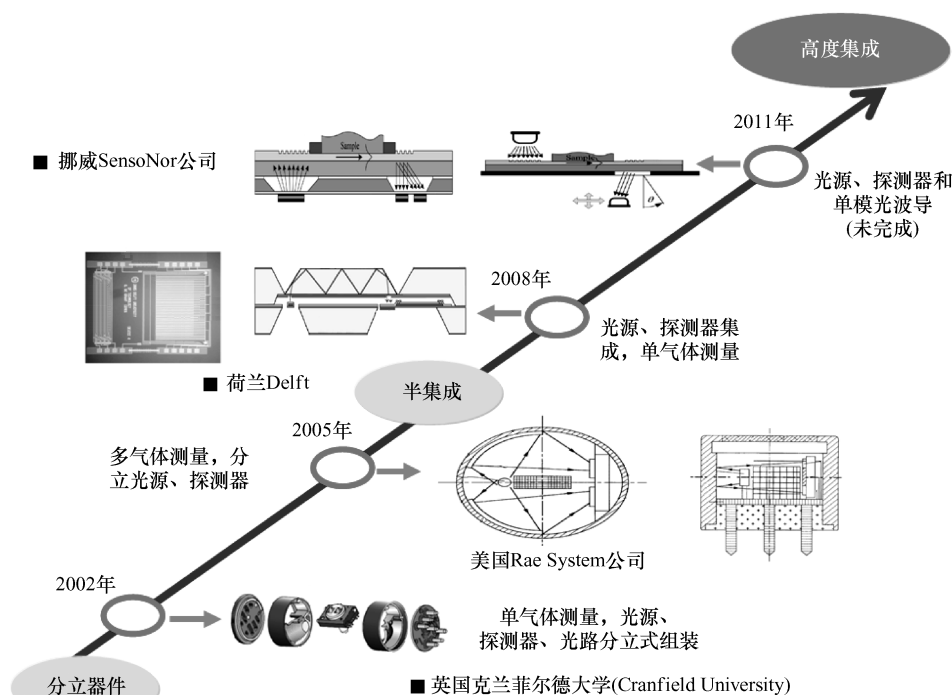


图 8-1 红外气体传感器的发展趋势分析

的红外气体传感器新结构，能够同时实现对多种气体参数的集成单片测量；提出利用黑硅纳米结构与光源、敏感元的单芯片集成加工来实现高辐射功率红外光源及高性能敏感元。该一体化集成的气体传感器应用面广，可构建新型高性能传感系统与传感网络。它的研究与发展，将为物联网的高速发展和新型传感器向低功耗、小体积方面发展的趋势提供了参考思路，通过该研究计划将重点探究集成黑硅纳米结构在红外气体探测中的高吸收效率的热转换机理、集成制造等相关基础科学问题。

8.2 集成纳米结构的红外光源和红外敏感元研究现状

近年来，随着纳米技术的不断发展，纳米结构与光学相关的特性被不断探索开发出来。例如，美国 ICx Photonics 公司在微米量级的金属辐射层上利用表面粗糙化技术研制出了小体积、低功耗、高辐射率的 PulsIR® MEMS 红外光源^[54]，如图 8-2 所示。瑞士 Leister 公司也研制了集成铂黑纳米结构的 MEMS 红外光源^[55]，

通过在半导体薄膜表面上沉积铂黑材料,使光源在 $2 \sim 14\mu\text{m}$ 波段内的辐射强度达到 90%,如图 8-3 所示。2008 年,荷兰代尔夫特理工大学的 J. F. Creemer 等人研制出了以 TiN 纳米薄膜材料作为发热层的 MEMS 红外光源^[56],TiN 不仅有良好的耐高温特性,而且与 CMOS 工艺兼容,降低了制造成本。另外,美国 Intex 公司于 2011 年通过等离子体增强型化学气相沉积(PECVD)方法在光源表面沉积纳米无定形碳材料作为辐射层,通过离子注入掺杂来改变其硬度、导电性等,提高了光源的辐射强度^[57]。德国 FRAUNHOFER 物理测量技术研究所结合现有的 MEMS 工艺技术,加工得到微桥型红外光源,并在其表面涂覆了由纳米 Al_2O_3 颗粒形成的涂层,使红外光源的发射率得到了很大的提升^[58]。在国内,复旦大学使用 Pt 电阻丝与 SixNy-空气表面二维光子晶体制作了 MEMS 红外光源,其发射率较传统红外光源提高了 2 倍^[59]。

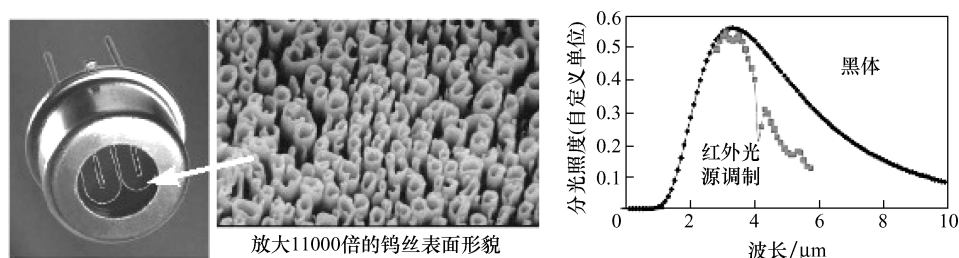


图 8-2 PulsIR® MEMS 红外辐射源

上述光源结构存在的问题在于辐射性能方面有待提高,采用传统 CMOS-MEMS 工艺制作的红外光源辐射率由于受到辐射材料薄膜结构的限制,辐射性能低于集成了纳米结构的光源,而纳米辐射增强结构很难采用 CMOS-MEMS 兼容的工艺制作,如需要特殊的电化学腐蚀工艺、高温烧结工艺等。为了提高红外光源的相关性能且保持辐射源制作成本的相对低廉,如何使用 CMOS-MEMS 兼容的工艺制作纳米结构以增强辐射性能成为了今后红外辐射源设计与制作工艺研究的重点。

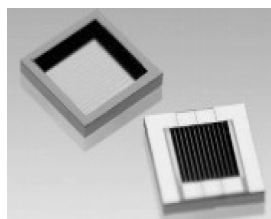


图 8-3 瑞士 Leister 公司的 Axetris 红外辐射源

另一方面,红外探测器是红外气体传感系统中的一个重要组成部分。基于热电堆敏感原理的红外探测器因其特殊的性质,在气体传感器中获得了应用。目前,针对热电堆红外探测器的研究已经广泛开展。例如,2012 年,法国 IEMN 电子、微电子、纳米技术研究中心使用 CMOS 工艺制造了一种无须封装的红外热电堆传感器^[60],该方案使用金属薄膜将多晶硅敏感材料部分遮蔽,在多晶硅薄

膜中形成温度梯度以实现红外辐射的探测,虽然该方案制得的红外探测器分辨率较低,但由于其不需封装就能使用,制作成本十分的低廉,非常适用于低端产品。2011年,韩国LG公司与韩国大学合作,使用N型多晶硅与Al为材料,通过MEMS工艺制造了桥式结构的高性能热电堆红外探测器^[61],且将其应用于NDIR二氧化碳气体传感器,该器件在体积上比传统热电堆器件小了近50%。在该器件中使用了 $\text{SiO}_2\text{-Cr}$ 镀层作为红外吸收层,进而提高了红外吸收效率,如图8-4所示。

近几年来,随着新型纳米技术的发展,纳米材料或结构也逐步在红外传感器中获得了应用。例如,西班牙纳米光子技术中心在使用单分子自组装层功能化的Si衬底上制作Au纳米盘结构,实现了对红外辐射的探测;该金属纳米结构对红外线表现出很强的等离子体共振,从而提升了探测器的敏感度。

据2008年11月1日美国《MIT技术评论》消息报道,硅因为具有吸收光线、产生电流的能力,所以是制作光传感器和太阳能电池的材料。可是大约有一半的红色光与大部分红外线会穿过硅片,不会被吸收。但在一次偶然的实验过程中发现了一种新型材料黑硅,即在硅片的表面进行一系列的处理,形成一层黑色的物质,这种黑色的物质具体形貌呈锥状森林结构^[62-64]。通过测试发现这种黑硅结构对于可见光和部分短波红外光有很强的吸收能力,而且制作工艺简单,因此,在国内外迅速成为研究热点。图8-5所示为黑硅相关资料的图片,其中图8-5a为黑硅实物照片,图8-5b为原子力扫描电镜黑硅结构照片,图8-5c为红外吸收测试结果曲线。

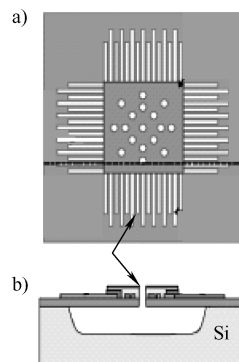


图8-4 韩国LG公司制作,应用于NDIR气体传感器的热电堆结构

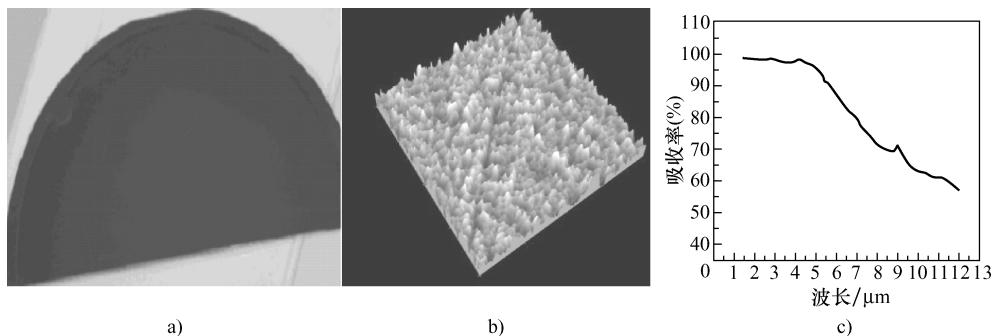


图8-5 黑硅相关资料图片

a) 黑硅实物图 b) 原子力扫描电镜黑硅结构 c) 红外吸收测试结果

黑硅纳米结构是电子产业界的一种革命性新材料，相比于传统的硅材料，黑硅纳米结构具有很强的光吸收能力，它对近红外波段的光几乎全部吸收，吸收率能实现在 90% 以上。在无需使用特殊材料的前提下，多种制备黑硅纳米结构的方法已经可以嵌入到目前的半导体制造工艺中。鉴于其较高的红外吸收效率及其与 CMOS 工艺相兼容的特性，黑硅纳米结构可作为一种全新的红外吸收材料应用于 MEMS 红外探测器中，进而提高探测器的优值。

8.3 基于黑硅吸收层的多层纳米膜探测器

因气体泄漏或过量等引起的各种事故以及自然灾害的预防和预警，已成为人们研究的重要任务，因而研究新型的气体传感器，实现对气体的高灵敏检测是解决本问题的关键。

基于黑硅吸收层的多层纳米膜探测器及其集参比波长与检测波长为一体的新型光学气体传感器，它能在常温下工作，且具有多光谱、高灵敏的检测性能。受国家自然科学基金青年项目（No. 51205373）支持在前期探测器研究过程中，提出图 8-6 所示的双敏感元件，其中一个元件是用作补偿的，其具体工艺流程如图 8-7 所示。它主要是利用 SOI 材料作基底，采用溶胶-凝胶技术制备多层组合结构的纳米薄膜（PT/PZT/PT ~ PT/PZT/PT）作敏感元件，采取金属键合技术，将敏感元件翻转与另一高热阻抗基底对接键合，然后腐蚀 SOI 上的底层硅和氧化硅，最终将 SOI 材料上层硅制备具有锥状森林结构的黑硅作为吸收层，从而得到一种新颖的敏感元件。制备出多层纳米薄膜结构的微传感器，研究合理的算法，实现气体浓度的传感检测技术，期望实现如图 8-8 所示的一种带扩散泵吸收的有毒有害气体检测。

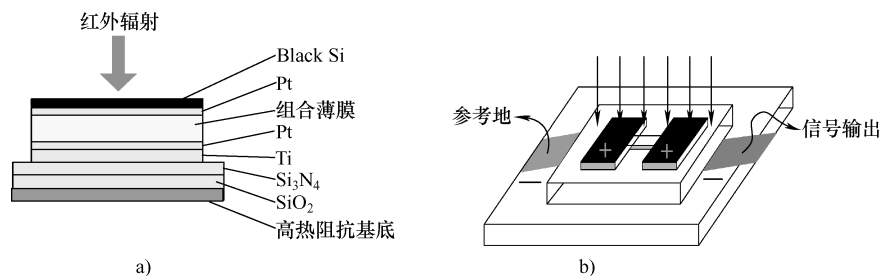


图 8-6 双敏感元件示意图

a) 探测器敏感元件各层示意图 b) 双元结构设计示意图

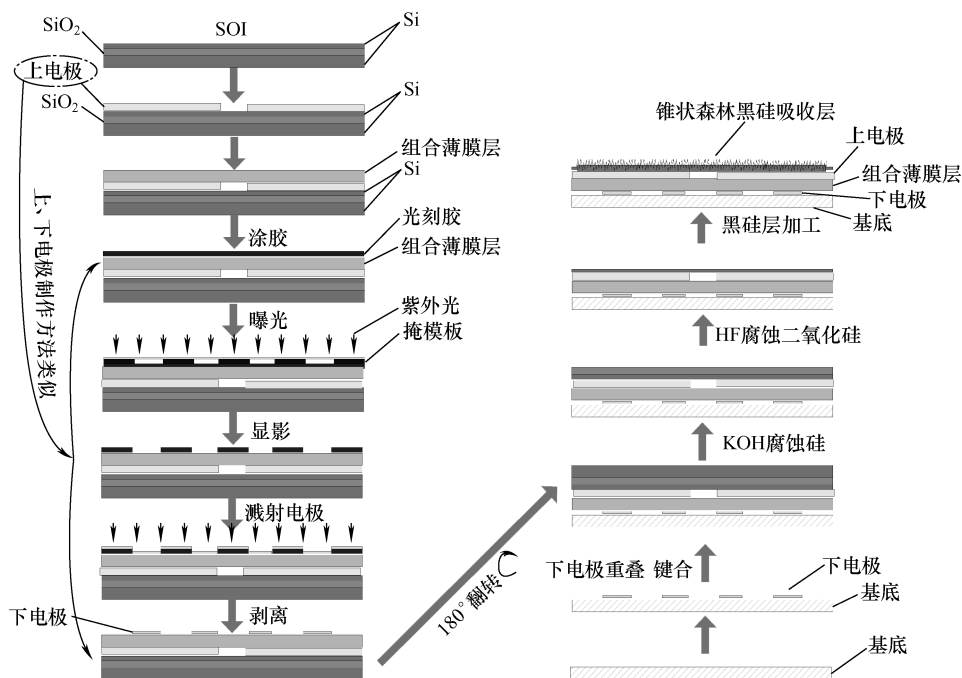


图 8-7 敏感单元加工工艺流程

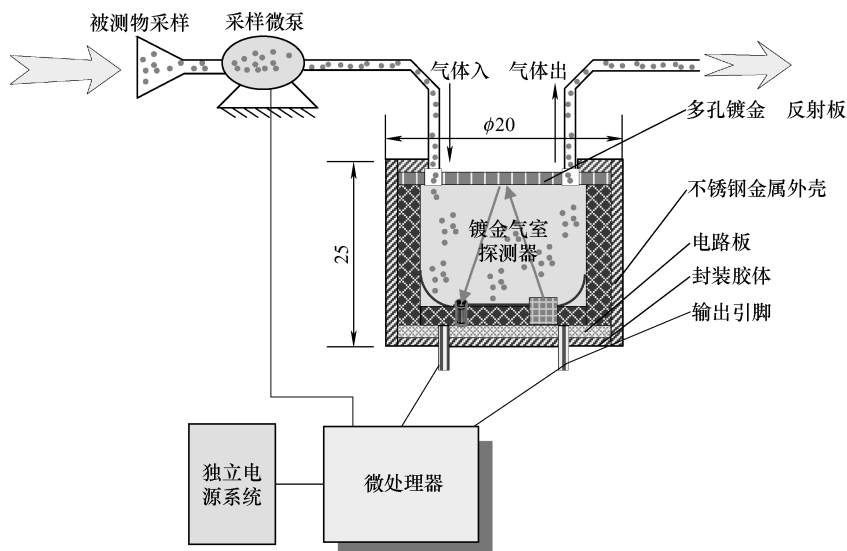


图 8-8 有毒有害气体检测原理示意图

8.4 共面集成纳米结构的多气体微纳传感器

基于新材料的纳米结构的红外气体传感器，能满足低功耗、高灵敏检测环境，并便于集成；集成多敏感元件与光源于一体的气体传感器，能够解决许多环境中局限一种气体检测的难题，MEMS 窄带光谱式光源的集成，能解决以往宽光谱光源引起的高功耗问题，实现超微功耗的微集成技术，满足物联网、复杂环境对微红外多气体传感器的发展需求。

图 8-9 所示为多气体微纳共面集成芯片结构设想模型。所设计的多气体微纳传感器的敏感元件和红外光源处于同一个平面上，由四个敏感元件和一个红外光源组成。四个敏感元件中，敏感元 1、2、3 分别作为测试单元，参比敏感元作为参考单元，起参比及补偿作用。传感器的制作采用 MEMS 工艺。预期该芯片可以实现三种气体（如 CH_4 、 CO_2 、 CO ）的探测，该设计构想的研究与发展，将为物联网的高速发展和新型传感器向低功耗、小体积方面发展的趋势提供参考思路。

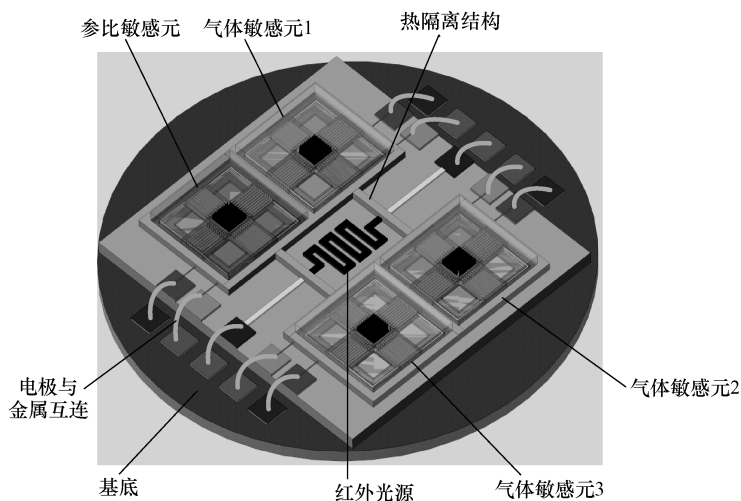


图 8-9 共面集成微纳多参数敏感芯片结构

上述设计的集成结构中，纳米光源也被集成在单一芯片上，窄光源、低功耗的纳米结构光源用在气体检测中也是迫切需要解决的关键技术，该光源设想采用纳米黑硅与多晶硅结合，提出设计如图 8-10 所示的集成式纳米红外光源结构。多晶硅材料的熔点相对较高（约 1688K），热辐射效率优于单晶硅材料，且与

MEMS 加工工艺（如刻蚀、离子注入掺杂等）有良好的兼容性，但是多晶硅材料在高温条件下容易发生再结晶现象，因此我们提出采用硼离子注入技术对多晶硅薄膜层进行掺杂改性，抑制多晶硅再结晶，实现多晶硅辐射层良好的电阻加热和体辐射效应，预期其光电转化效率会大幅度提高。

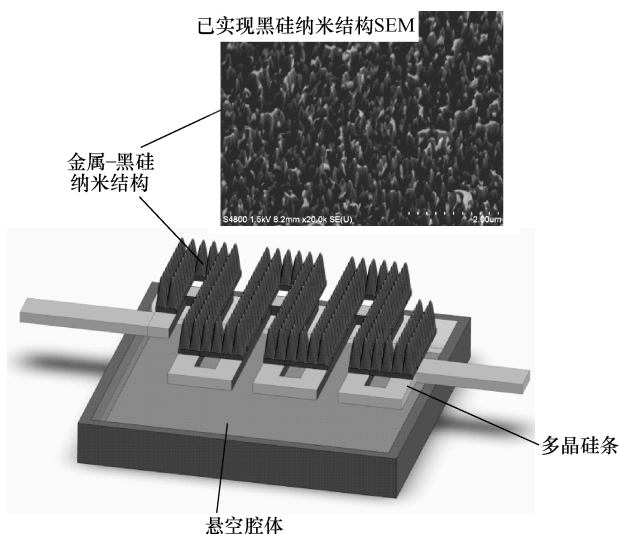


图 8-10 集成黑硅纳米结构 MEMS 红外光源结构单元

在探测器敏感元件方面，结合 MEMS 工艺，选择热电堆结构原理的方法，其设计主体结构单元为基于不同掺杂类型的多晶硅，与红外辐射源的主体材料相同，为单片集成制造提供了可行性；探索一种简单便捷、工艺兼容性更高的黑硅纳米结构制备方法实现红外吸收增强，该方法采用了侧墙工艺并以多晶硅的粗糙表面为侧墙的支撑结构，整个过程仅需两次化学气相沉积与一次反应离子刻蚀（Reactive Ion Etching, RIE），并可通过延长 RIE 的时间实现从纳米凸起结构到纳米柱森林结构的有效调控，最终在热电堆红外吸收区上实现了黑硅纳米结构的制作，如图 8-11 所示，预期设想的集成结构中的黑硅纳米结构热电堆单元如图 8-12 所示。

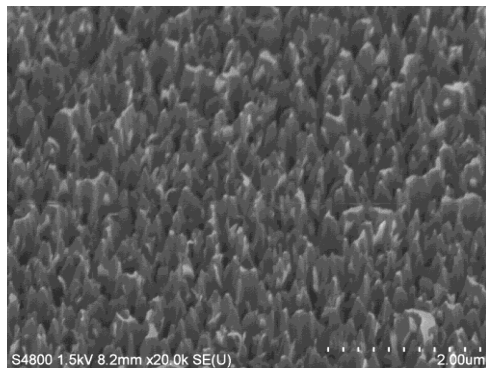


图 8-11 项目组制备的大面积黑硅

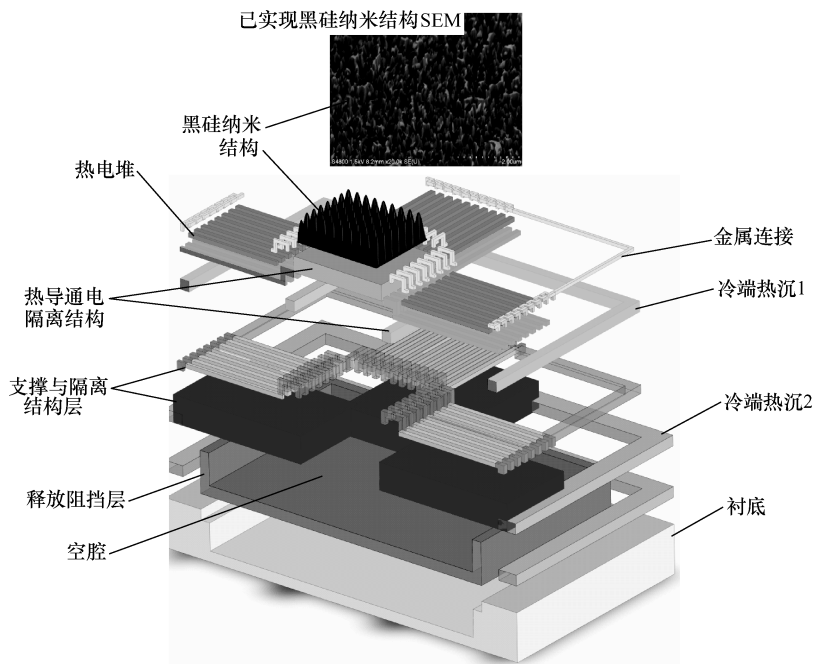


图 8-12 集成黑硅纳米结构 MEMS 热电堆探测器单元结构截面分解示意图

在集成芯片制作工艺上，先使用假片制作 key-lock 结构并进行键合，再使用光学检漏仪检测其真空度是否满足要求，根据检测结果不断完善键合工艺。晶圆级封装主要能够解决 MEMS 红外辐射源的热管理问题以及传感器各组件之间的精确对准问题。通过绝热槽的制作与晶圆级真空封装，辐射源周围的热传导将被最大程度的限制，其产生的热量将被限定在辐射源附近而不会影响集成的探测器和光学结构，从而避免了器件使用过程中自身发热对其性能产生的影响。此外，通过机械上互补的结构，使传感器各组件在键合的过程中能够最大程度的吻合理论设计的光路，使器件性能得到最大程度的优化。

光学气室的内壁由顶平面、底平面以及弧形侧壁围成，为增加反光性能，其内壁采取镀金处理。在其顶平面上开有与外界交换气体的小孔，以方便气体进入。共面集成芯片、各滤光片都被集成在气室内部，光源发出的光照射到顶平面、并经椭球面反射汇聚到各探测器敏感元件上，而入射到其它部分的光线，只有小数能够到达探测器元件上，因此探测器敏感元件吸收到的光主要来自于经过顶平面、椭球面反射的那部分光。当这部分光照射到敏感元件之前，都经过多次反射，其经过的光路长度为这多次光路长度之和：光从光源到顶平面的光路、从顶平面到椭球面的光路和从椭球面到探测器敏感元件的光路，其具体的结构示意图如图 8-13 所示。

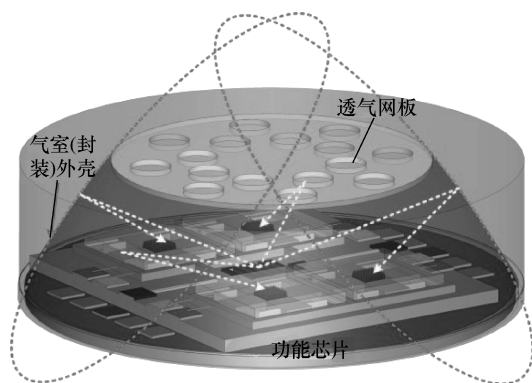


图 8-13 全集成多参数红外气体传感器一体化设计图

用体积较小的气室保证了吸收光的长光程，而且体积较小的气室与外界环境进行气体交换时比较简单，同时，微型气室能够缩小整个传感器的体积，实现了传感器微型化的集成技术，并且也便于在气室内部置入信号前置处理电路。

该共面集成纳米结构的多参数检测气体传感器设计构想得到 2013 年国家自然科学基金重点项目（No. 61335008）资助，由中北大学与中国科学院联合申请，预期开展 5 年以上的理论及技术攻关研究工作，预期将会为低功耗微型化纳米气体传感器在物联网应用方面带来好的前景。

8.5 本章小结

基于新材料的多气体微纳传感器，能够解决许多环境中局限一种气体检测的难题和宽光谱光源引起的高功耗问题，实现超微功耗的微集成技术，满足物联网、复杂环境对微红外多气体传感器的发展需求，具有广阔的应用前景。本章介绍了国内红外光学气体传感器的前沿研究动态，首先介绍了基于黑硅吸收层的多层纳米膜探测器，分析了多层纳米膜探测器的结构和敏感元件的加工工艺流程，然后重点阐述了一种集红外光源、参比敏感元及三气体敏感元于一体的共面集成纳米结构多气体微纳传感器，同时提出了一种兼具封装功能的光路气室结构设计思路。

结 论

本书主要针对危化品生产、运输、贮存,以及煤气管道泄漏、森林火灾防护等领域的安全检测需求,系统地介绍了面向危化气体监测的微型化、高精度、低功耗、宽量程的红外光学气体传感器及检测系统的相关理论知识、设计方法和测试试验。红外光学气体传感器及检测系统的设计涵盖了微电子学、光学、材料、机械等交叉学科,需要具备良好的光学、微电子学及机械方面的综合背景知识。本书重点介绍了红外光学探测器关键性能指标、光学气室设计和红外气体浓度信号处理计算方法等方面内容。

全书创新性工作体现在以下几个方面:

1. 研究了气室光路结构,论述了光路设计的基本原则,提出了一种新型的光学气室结构——双椭球状的镀金反射式气室结构。镀金气室的内壁由两个相交的椭圆球面旋转加工而成,气室光路具有多次折叠反射,用体积较小的气室保证了光路的长度,解决了微小体积内实现长光程、高聚光度的难题,实现了探测器与光源的集成。

2. 研究了双通道检测方法的输出信号的比值与气体浓度之间的关系,得出了相对吸收率与浓度之间的理想化的 e 指数模型,提出了线性插值查表的浓度计算与两点校准、误差随级递减均分校准方法,得出了相关的计算公式、温度补偿方法和软件设计流程。通过实验测试,传感器达到了高于 300×10^{-6} 的精度。

3. 研究了多参数自修正浓度信号处理方法及补偿技术,提出了一种高精度的红外气体浓度传感器信号处理方法。采用跨度值 S 、参数 α 、参数 β 来修正 e 指数模型,通过实验方法来确定这三个参数值,从而建立了浓度计算的函数模型,并提出了 λ 参数以及结合理想气体定律,得出了浓度计算的温度补偿修正计算模型。通过实验测试,传感器达到了高于 100×10^{-6} 的精度,该指标还可根据需要修改程序算法提高。该技术使得红外气体传感器能在不同温度条件下正常使用,减少了因地区与天气条件的改变对红外气体传感器使用性的影响。

4. 通过对微气室结构的合理布局,实现了集成探测器、温度传感器、光源与前置电路于微小气室内的一体化结构设计,大大缩小了传感器的体积,使得检测设备便于携带;书中介绍的红外光学气体传感检测系统的防爆外形设计方法,解决了传感器系统在恶劣环境下使用的技术问题;对所设计的传感器系统进行了可靠性考核试验,并通过具体示范应用进行了实际工况环境下的应用实践。

本书对红外光学气体传感器进行了研究,虽然取得了一定的成果,但由于作

者时间、实验条件等因素的限制,其中一些问题还不能得到完善的解决。作者认为,需要继续研究的问题如下:

1. 在实现气体浓度检测时,当多种气体存在的情况下,有些气体的相互干扰的影响是十分复杂的,开展此方面的研究工作,得出可能存在的气体干扰影响的方程计算式,有利于完善补偿算法。

2. 多敏感元件与光源集成一体化的研究,在本书的最后一章,作者提出了多敏感元件与光源集成一体化的红外气体传感器的设计理念,但未做深入研究。如何在一个芯片上集成设计多敏感元件与光源,实现红外光学传感器的超低功耗、超微型化是今后研究的重点内容。

随着目前 MEMS 及集成技术的发展,新材料、新工艺及新方法将促使红外光学气体传感器向多种气体参数单片测量、超低功耗的方向发展,以满足物联网、复杂环境对微红外多气体传感器的发展需求,实现低功耗、微体积的快速多气体检测。作者的后续科研工作已经得到国家自然科学基金重点项目的资助,拟计划在 5~10 年内实现集成纳米结构光源与多敏感元一体化的 MEMS 红外气体传感器,并希望广泛应用于物联网的需求中。

参 考 文 献

- [1] 传感器选型指南 [OL]: [http://www.intlsensor.com/pdf/sensorSelection Guide. pdf](http://www.intlsensor.com/pdf/sensorSelection%20Guide.pdf)
- [2] 刘永平. 红外技术在煤矿井下测温和测气中的应用 [J]. 红外技术, 2000 (4).
- [3] 刘中奇, 王汝琳. 基于红外吸收原理的气体检测 [J]. 煤炭科学技术, 2005 (1).
- [4] 苏国锋, 光声火灾气体探测研究 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2002.
- [5] 王杰. 基于光纤原理的乙炔气体传感器的研究 [D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2001.
- [6] 王一丁, 钟宏杰, 金钦汉, 等. 红外 CH_4 检测仪 [J]. 吉林大学学报: 自然科学版, 2001.
- [7] 米新江, 许爱东, 王英华, 等. 分时差分式光纤甲烷气体检测仪的研制 [J]. 仪表技术与传感器, 2003 (6).
- [8] 王玉田, 刘瑾, 杨海马. 光纤光栅调制式光纤甲烷气体传感器的研究 [J], 传感技术学报, 2003 (9): 324-327.
- [9] 施德恒, 刘新建, 许启富. 利用红外光谱吸收原理的 CO 浓度测量装置研究 [J]. 光学技术, 2001 (1).
- [10] 叶险峰, 汤伟忠. CH_4 气体光纤传感器的研究 [J]. 半导体光电, 2000, 21 (6).
- [11] F. López, J. de Frutos. Multispectral interference filters and their application to the design of compact non-dispersive infrared gas analyzers for pollution control [J], Sensors and Actuators A, 1993 (37). 502-506.
- [12] Jean-Baptiste Sanchez, Franck Berger, Michel Fromm, Marie-Hélène Nadal. A selective gas detection micro-device for monitoring the volatile organic compounds pollution [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2006, 119 (1): 227-233.
- [13] P. W. Nebiker, R. E. Pleisch. Photoacoustic gas detection for fire warning [J]. Fire Safety Journal, 2002, 37 (4): 429-436.
- [14] P. T. Mosely, B. C. Tofield (Eds.), Solid-State Gas Sensors, Adam Hilger [J]. Bristol, 1987: 17-50.
- [15] Jacky chou. Hazardous gas monitors: a practical. guide to selection, operation and applications [M]. New York: Mcgraw-Hill Book Company, 1995.
- [16] P. Krebs, A. Grisel, A low-power integrated catalytic gas sensor [J]. Sens. Actuators B: Chem, 1993, 13-14: 155-158.
- [17] U. S. Environmental Protection Agency. Method 602. 1982, 602-1 ~ 602-1.
- [18] Gerard Gremaud, Wentworth W E, Zlatkis A. Windowsless pulsed Michelson photoionization detector Application to qualitative analysis of volatile organic compounds [J]. Chromatogr. A, 1996, 724: 235-250.
- [19] <http://www.dtm-crop.com> (美国 DTM 公司网站).
- [20] <http://www.eos-gmbh.de> (德国 EOS 公司网站).
- [21] Crawford Massie, George Stewart, George McGregor, John R. Gilchrist. Design of a portable

- optical sensor for methane gas detection [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2006, 113 (2): 830-836.
- [22] Smith E. Non-dispersive Infrared Gas Analysis has Benefited from Technical Development in Recent Years [J]. *Laboratory Practice*, 1992, 41 (12): 15-16.
- [23] A. J. de Castro, J. Meneses, S. Brize, F. López. Nondispersive infrared monitoring of NO emissions in exhaust gases of vehicles [J]. *Review of scientific instrument*, 1999, 70 (7): 3156-3159.
- [24] F. López, J. de Frutos, A. M. González, A. Navarro. Integrated optical filters for infrared electrooptical gas sensors [J]. *Sensors and Actuators B*, 1992 (6): 170-175.
- [25] J · U · White. Long optical paths of large aperture [J]. *J. Opt Soc. Am.* 1942 (32): 285-288.
- [26] J. de Frutos, F. López. Thin-film semiconductor electrodes deposited on pyroelectric ceramics: Application to compact spectrally selective pyroelectric IR sensors [J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 1993, 37-38: 507-511.
- [27] J. Meléndez, A. J. De Castro, F. López, J. Meneses, Spectrally selective gas cell for electrooptical infrared compact multigas sensor [J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 1995, 47 (1-3): 417-421.
- [28] J. de Frutos, J. M. Rodríguez, F. López, A. J. de Castro, J. Meléndez, J. Meneses. Electrooptical infrared compact gas sensor [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1994, 19 (1-3): 682-686.
- [29] 王汝琳, 王咏涛. 红外检测技术 [M]. 北京, 化学工业出版社, 2006.
- [30] 刘崇进. 气体传感器的发展概况和发展方向 [J], *计算机自动测量与控制*, 1999, 7 (2): 54-56.
- [31] H. Debeda, L. Dulau, P. Dondon, F. Menil, C. Lucat, P. Massok. Development of a reliable methane detector [J]. *Sens. Actuators B: Chem*, 1997 (44): 248-256.
- [32] Smith E. Non-dispersive Infrared Gas Analysis has Benefited from Technical Development in Recent Years [J]. *Laboratory Practice*, 1992, 41 (12): 15-16.
- [33] B. Culshaw, G. Stewart, F. Dong, C. Tandy, D. Moodie. Fibre optic techniques for remote spectroscopic methane detection—from concept to system realisation [J]. *Sens. Actuators B: Chem*, 1998 (51): 25-27.
- [34] <http://www.Sensors.com.cn>.
- [35] 程文楷, 刘永平. 法国防爆型红外 CO₂ 检测仪的剖析 [J]. *煤炭科学技术*, 1997 (3).
- [36] A. J. de Castro, J. Meneses, S. Brize, F. López. Nondispersive infrared monitoring of NO emissions in exhaust gases of vehicles [J]. *Review of scientific instrument*, 1999, 70 (7): 3156-3159.
- [37] B. Willing, M. Kohli, P. Mural, O. Oehler. Thin film pyroelectric array as a detector for an infrared gas spectrometer [J]. *Infrared Physics & Technology*, 1998, 39 (7): 443-

- 449.
- [38] Jan Spannhake, Olaf Schulz. Design, development and operational concept of an advanced MEMS IR source for miniaturized gas sensor systems [J]. IEEE, 2005; 762-765.
- [39] Hara H., Kishi Nlwaoka H, Silicon bolometer and bicro variable infrared filter for CO₂ measurement, optical MEMS [C]. 2000 IEEEILEOS International Conference, 2000.
- [40] H. Nanto, Y. Yokoi, T. Mukai, J. Fujioka, E. Kusano, A. Kinbara, Y. Douguchi. Novel gas sensor using polymer-film-coated quartz resonator for environmental monitoring [J]. Materials Science and Engineering: C, 2000, 12 (1-2): 43-48.
- [41] Sun, H. T., P. C. Hsi, Non-dispersive infrared gas sensor, US6469303. 2002.
- [42] Hodgkinsona, J., et al. A low cost, optically efficient carbon dioxide sensor based on non-dispersive infra-red (NDIR) measurement at 4.2 μm . in Proc. of SPIE Vol. 2012.
- [43] 梁刚. 微型红外气体检测仪的研制 [D]. 太原: 中北大学. 2008.
- [44] Wang, X. R., et al., Design of Non-dispersive Infrared Sulfur Dioxide Concentration Test System [J]. Instrument Technique and Sensor, 2011 (1).
- [45] Jing, P., et al. A novel NDIR CO₂ sensor using a mid-IR hollow fiber as a gas cell. in Solid-State and Integrated Circuit Technology (ICSICT) [C]. 2010 10th IEEE International Conference, 2010.
- [46] 景玉鹏, 高超群, 基于滤波结构分光的红外光谱式 MEMES 气敏传感器, CN200910087345. 4. 2012.
- [47] Johnson, E. A., et al., Infrared radiation sources, sensors and source combinations, and methods of manufacture, US7968848. 2011.
- [48] Wong, J. Y., Super-miniaturized NDIR gas sensor, US8097856. 2012.
- [49] Lai, J., et al. MEMS integrated narrow band infrared emitter and detector for infrared gas sensor. in Journal of Physics; Conference Series. 2011; IOP Publishing.
- [50] Schjøllberg-Henriksen, K., et al., High-resolution pressure sensor for photo acoustic gas detection [J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2006, 132 (1): 207-213.
- [51] de Graaf, G., W. der Vlist, R. Wolffenbuttel, Design and fabrication steps for a MEMS-based infrared spectrometer using evanescent wave sensing [J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2008, 142 (1): 211-216.
- [52] Kasberger, J., et al., Miniaturized integrated evanescent field IR-absorption sensor: Design and experimental verification with deteriorated lubrication oil [J]. Vibrational Spectroscopy, 2011, 56 (2): 129-135.
- [53] Kasberger, J., et al., Spectral Resolution of the Grating Coupler of a Miniaturized Integrated Evanescent Field IR Absorption Sensor [J]. IEEE Journal of Quantum Electronics, 2011, 47 (7): 950-958.
- [54] Pralle, M., et al. High-visibility infrared beacons for IFF and combat ID. in Proc. SPIE. 2005.
- [55] IR source characteristics, http://www.axetris.com/pdf/Axetris_Infrared_Sources.

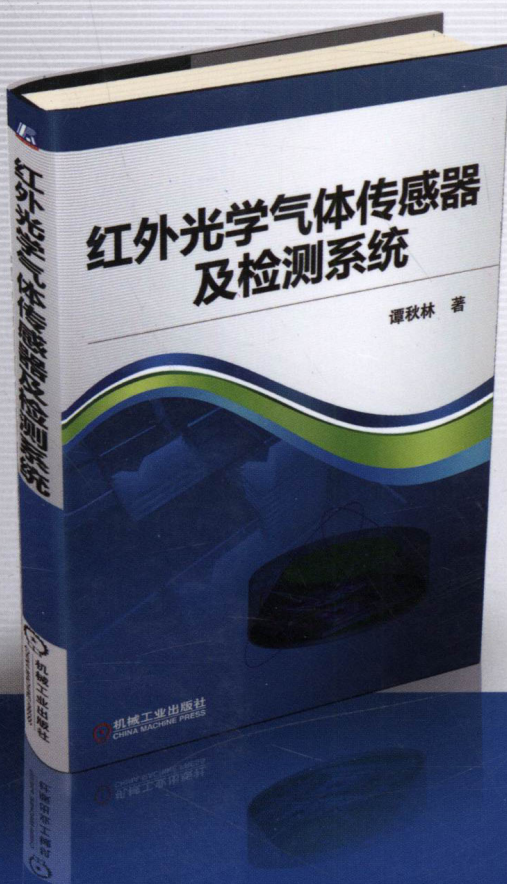
- [56] Creemer, J. , et al. , Microhotplates with TiN heaters [J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2008. 148 (2): 416-421.
- [57] Silicon MEMS optical technology-infrared emitters, <http://www.intexworld.com/>.
- [58] Hildenbrand, J. , et al. , Micromachined mid-infrared emitter for fast transient temperature operation for optical gas sensing systems. Sensors Journal, IEEE, 2010, 10 (2): 353-362.
- [59] Ji, X. , et al. Narrow-band midinfrared thermal emitter based on photonic crystal for NDIR gas sensor. in Solid-State and Integrated Circuit Technology (ICSICT) [C]. 2010 10th IEEE International Conference , 2010.
- [60] Sion, C. , et al. , Unpackaged infrared thermoelectric microsensor realised on suspended membrane by silicon technology [J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2012.
- [61] Yoo, K. , et al. , Fabrication, characterization and application of a microelectromechanical system (MEMS) thermopile for non-dispersive infrared gas sensors [J]. Measurement Science and Technology, 2011. 22 (11): 115-206.
- [62] Ivan Talian, Monika Aranyosiova, Andrej Orinak, et al. Functionality of novel black silicon based nanostructured surfaces studied by TOF SIMS. Applied Surface Science 256 (2010) 2147-2154.
- [63] Hao Mei, Chao Wang, Jimmy Yao, et al. . Development of novel flexible black silicon [J]. Optics Communications 2011 (284): 1072-1075.
- [64] 姜晶, 吴志明, 王涛, 等. 革命性的新材料——黑硅 [J]. 材料导报: 综述篇, 2010 (24): 122-137.
- [65] 陆婉珍, 袁洪福, 徐广通, 等. 现代近红外光谱分析技术 [M]. 北京: 中国石化出版社, 2001.
- [66] 严衍禄, 赵龙莲, 韩东海, . 近红外光谱分析基础与应用 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2005.
- [67] 邓勃. 原子吸收光谱分析的原理、技术和应用 [M]. 北京: 清华大学出版社, 2004.
- [68] 翁诗甫. 傅里叶变换红外光谱仪 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [69] 张孝霖, 陈世达, 舒郁文, 等. 红外技术应用——光电、光子器件及传感器 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [70] 周书铨. 红外辐射测量基础 [M]. 上海: 上海交通大学出版社, 1991.
- [71] 陈继述, 等. 红外探测器 [M]. 北京: 国防工业出版社, 1986.
- [72] 张建奇, 方小平, 红外物理 [M]. 西安: 西安电子科技大学出版社, 2004.
- [73] 纪红. 红外技术基础与应用 [M]. 北京: 科学出版社, 1993.
- [74] 田裕鹏. 红外检测与诊断技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [75] Akram Hossain, Muhammad H. Rashid. Pyroelectric Detectors and Their Applications [J]. IEEE Transactions on Industry Applications. 1991, 27 (5).
- [76] Chares Wesley Tipton Iv. Pyroelectric response of perovskite hetrostructures incorporation conductive oxide electrodes. 2000.
- [77] R W Whatmore. Pyroelectric devices and materials [J]. Rep. Prog. Phys. 1986, 49:

- 1335-1386.
- [78] A. G. Chynoweth. Dynamic method for measuring the pyroelectric effect with special reference to barium titanate [J]. J. Appl. Phys. , 1995, 27: 78-84.
- [79] Roger W. Whatmore. Pyroelectric Arrays: Ceramic and Thin Films [J]. Journal of Electroceramics 2004, 13: 139-147.
- [80] [http://www. InfraTec. de](http://www.InfraTec.de) IR Filter and windows.
- [81] [http://www. InfraTec. de](http://www.InfraTec.de) Pyroelectric detectors Introduction.
- [82] M. C. Kao, H. Z. Chen, S. L. Yang, et al. Pyroelectric Ta-modified LiNbO₃ thin films and devices for thermal infrared detection. Thin solid films, 2007.
- [83] Jong Soo Ko, Weiguo Liu, Weiguang Zhu. Substrate effects on the properties of the pyroelectric thin film IR detectors [J]. Sensor and Actuators A, 2001, 93: 117-122.
- [84] M. H. LEE, R. GUO, A. S BHALLA. Pyroelectric Sensors [J]. Journal of Electroceramics 2: 4, 229-242, 1998.
- [85] Lang SB. ISAF' 98, PLZT8/35/65 data: 195.
- [86] Jaffe B et al. J Res National Bureau Standards, 1995: 239.
- [87] Kulwicki BM et al. ISAF' 92, PZT54/46 data, p. 1.
- [88] Meses AJ. Handbook of electronic materials, 1971.
- [89] Lange NA. Handbook of chemistry, 1961.
- [90] Mills AF. Heat transfer, p. 810.
- [91] E. Nicto, J. F. Fernandez, C. Moure, , P. Duran, J. Mater. Sci. : Mater. Electron 7. 55, 1996.
- [92] D. O. Neill, G. Catalan, F. Porras, R. M. Bowman, and J. M. Gregg, J. Mater. Sci. : Mater. Electron 9, 1998 (199).
- [93] Y. K. Tseng, K. S. Liu, J. D. Jiang , I. N. Lin, Appl. Phys. Lett. 72, 1998.
- [94] B. Jaffe, W. R. Cook Jr. , H. Jaffe. Piezoelectric Ceramics, Academic Press, New York, 1971.
- [95] T. Suwannasiri, A. Safari, J. Am. Ceram. Soc. 76, 1993.
- [96] Ravender Tickoo, R. P. Tandon, K. K. Bamzai, and P. N. Kotru, Materials Science and Engineering B 103, 145 (2003).
- [97] T. Yamamoto, H. Igarashi, K. Okazaki, J. Am. Ceram. Soc. 66, 363 (1983). 851 (1997).
- [98] Application of fast response dual-colour pyroelectric detectors with integrated OP AMP in a low power NDIR Gas Monitor infratec GMBH, Gostritzer str , 61-63, 01217 dresden.
- [99] Y. Zu, Ferroelectric Materials and Their application (North-Holland, Netherlands 1991).
- [100] W. K. Sakamoto, S. Kagesawa, D. H. Kanda, D. K. Das-Gupta, Electrical properties of a composite of polyurethane and ferroelectric ceramics [J]. Mater. Sci. 33 (1998) 3325.
- [101] Laurianne Nougaret, Philippe Combette, Richard Arinero, etc. Development of ruthenium dioxide electrodes for pyroelectric devices based on lithium tantalate thin films. Thin Solid

- Films 515 (2007) 3971-3977.
- [102] 贺凤成, 王本, 徐大雄. 热释电探测器及其应用 [J]. 红外技术. 1994.
- [103] Tan Qiu-lin, Zhang Wen-dong, Xue Chen-yang and Xiong Ji-jun. Design of mini-multi-gas monitoring system based on IR absorption [J]. Optics & Laser Technology 2008, 40 (5): 703-710.
- [104] Volkmar Norkus, Gerald Gerlach, Gunter Hofmann. Process Technologies for High-Resolution Infrared Detectors Based on LiTaO₃. Part of the Conference on Device and Process Technologies for MEMS and Microelectronic, Australia October 1999 SPIE Vol. 3892. 786X.
- [105] S. F. Diaz, J. F. Zhu, N. Shamir, Charles T. Campbell. Pyroelectric heat detector for measuring adsorption energies on thicker single crystals [J]. Sensors and Actuators B 107 (2005) 454-460.
- [106] [http://www. InfraTec. de](http://www.InfraTec.de).
- [107] G. Lammel, S. Schweizer, P. Renaud, MEMS infrared gas spectrometer based on a porous silicon tunable filter [J], The 14th IEEE International Conference on, Micro Electro Mechanical Systems, 2001: 578-581.
- [108] D. Setiadi, H. Weller, T. D. Binnie. A pyroelectric polymer infrared sensor array with a charge amplifier readout. Sensors and Actuators, 1999 (76): 145-151.
- [109] A. G. Souza Filho, K. C. V. Lima, A. P. Ayala, I. Guedes, P. T. C. Freire, F. E. A. Melo, J. Mendes Filho, E. B. Araujo, J. A. Eiras, Phys. Rev. B. 66, 132107 (2002).
- [110] 谭秋林. MEMS 红外瓦斯传感器的研究 [D]. 太原: 中北大学, 2006.
- [111] 刘玉川. 非分光红外瓦斯检测仪的研究与实现 [D]. 太原: 太原理工大学, 2008.
- [112] 汤召君, 王珍, 孟庆华, 等. 新型红外反射材料进展及其在玻璃节能贴膜中的应用 [J]. 信息记录材料, 2011, 12 (1): 38-47.
- [113] 刘岗. 矿用红外瓦斯传感器的设计 [D]. 太原: 中北大学, 2013.
- [114] 谭秋林. 面向危险气体检测的红外光学气体传感器的关键技术研究 [D]. 太原: 中北大学, 2009.
- [115] 谭秋林, 裴向东, 熊继军. 光学气体检测中的插值-数据查表浓度计算与补偿方法 [J]. 传感技术学报, 2012, 25 (11): 39-43.
- [116] Zhang Wendong, TanQiulin, LiuJun, etal. Two-channel IR gas sensor with two detectors based on LiTaO₃ single-crystalwafer [J]. Optics & Laser Technology. 2010; 42: 1223-1228.
- [117] 薛晨阳, 谭秋林, 马游春, 等. 红外传感器的信号提取和数据采集的设计 [J]. 仪表技术与传感器. 2007 (2): 45-47.
- [118] 谭秋林, 薛晨阳, 张文栋, 等. 基于红外原理的微型多气体检测系统的设计 [J]. 哈尔滨工业大学学报, 2009 (12).
- [119] Tan Qiulin, Wen Fen, Zhai Chenrui, Guo Tao, Xue Chenyang, Zhang Wendong, The Gas Alarming and Detection Mini-type System Based on the Infrared Optics Principle [M]. ISBN

- 7-5062-7445-0, 2005. 5, Vol. 4 P3423-3426. ISTM/2005.
- [120] Tan Qiulin, Xue Chenyang, Zhang Wendong and Xiong Jijun. Design and application of semiconductor refrigeration control system in improving infrared detection [C]. 7th international symposium on test and measurement. ISTM2007, volume 6: 5743-5746.
- [121] Tan Qiulin, Zhang Wendong, Xue Chenyang, Xiong Jijun, Liu Jun, Li Junhong and Liang Ting. Design, fabrication and characterization of pyroelectric thin film and its application for infrared gas sensors [J]. Microelectronics Journal 40 (2009) 58-62.
- [122] Tan Qiulin, Zhang Wendong, Xue Chenyang, Liu Jun, Xiong Jijun. Research on Raman-scattering and Fabrication of Multilayer Thin Film with Different Structures and Components Based on Pt/Ti/Si₃N₄/SiO₂/Si Substrate [J]. Chinese Journal of Chemical Physics. 2009, 22 (3).
- [123] Tan Qiu-lin, Xiangdong Pei, Simin Zhu, et. al. Development of an Optical Gas Leak Sensor for Detecting Ethylene, Dimethyl Ether and Methane [J]. Sensors 2013 (13): 4157-4169.
- [124] 温熙森, 陈循, 张春华, 等. 可靠性强化试验理论与应用 [M]. 北京: 科学出版社, 2007.





地址:北京市百万庄大街22号
邮政编码:100037

电话服务

社服务中心:010-88361066

销售一部:010-68326294

销售二部:010-88379649

读者购书热线:010-88379203

网络服务

教材网: <http://www.cmpedu.com>

机工官网: <http://www.cmpbook.com>

机工官博: <http://weibo.com/cmp1952>

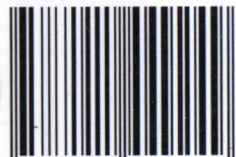
封面无防伪标均为盗版

上架指导 工业技术 / 电气工程 / 传感器

ISBN 978-7-111-44924-9

策划编辑◎徐明煜

ISBN 978-7-111-44924-9



9 787111 449249

定价: 28.00元